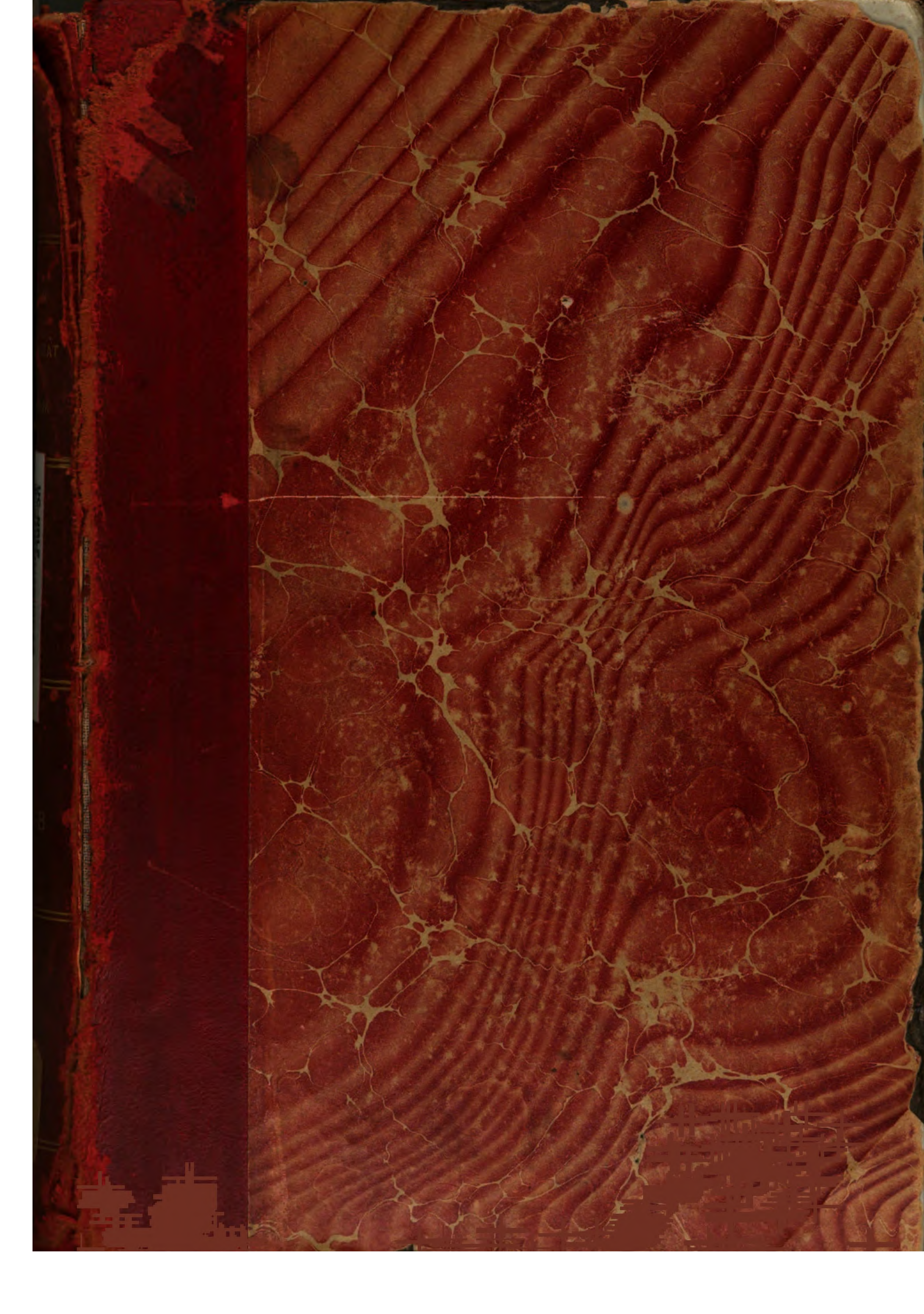
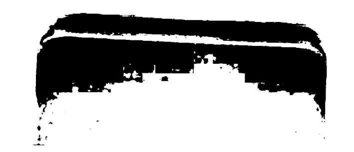
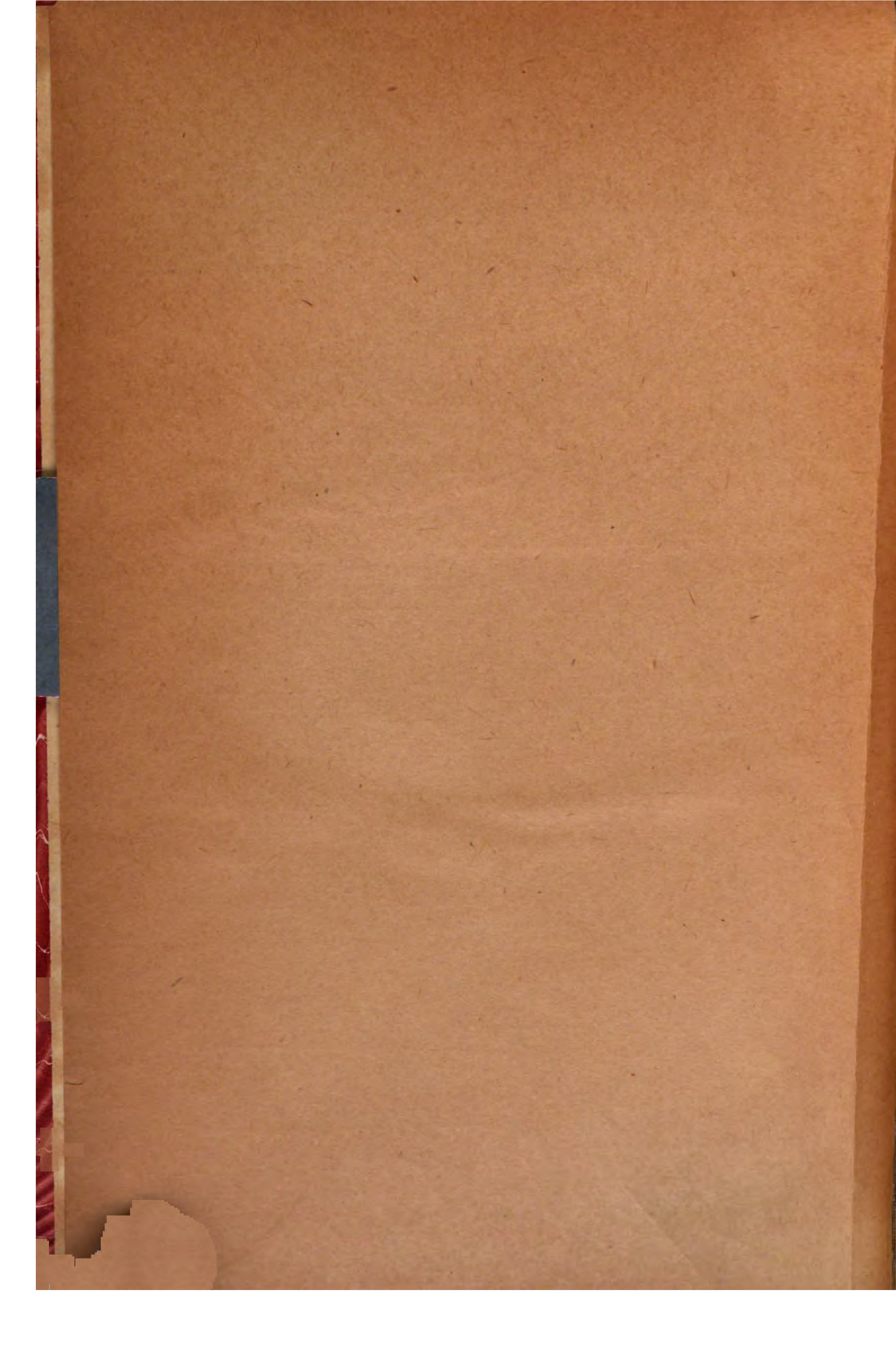












Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

H. Becquerel in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Hannover.

Vierter Band — 1. Heft
No. 13

Ausgegeben am 2. Mai 1907.

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1907

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Hannover zu senden.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 15 Mark.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

H. Becquerel in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

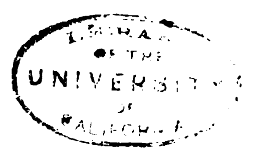
in Greifswald.

Vierter Band

1907

Mit 58 Figuren im Text und 2 Lichtdrucktafeln

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1908



Inhaltsverzeichnis.

Seite

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

4. Band. Jahr 1907. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Über Masse und Geschwindigkeit des von Radium und Aktinium ausgesandten α-Teilchens.[1]

Von **E. Rutherford**.

Beziehung des α-Teilchens zu Heliumatom.

Wie ich nachgewiesen habe, ist innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die Masse des α-Teilchens, das von Radium A, Radium C, Radium F, oder Aktinium B ausgesandt wird, dieselbe. In einer späteren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hahn unternommenen Arbeit werde ich den Nachweis dafür erbringen, daß die Masse des von Thorium C ausgesandten α-Teilchens gleichfalls identisch ist mit der des von den Radiumprodukten ausgesandten. In einer früheren Arbeit ist weiter nachgewiesen worden, daß der Betrag der magnetischen Ablenkung des von Radium selbst ausgesandten α-Teilchens übereinstimmt mit dem aus seiner Bahn in Luft abzuleitenden Werte, ein Ergebnis, das nur dann zu erwarten ist, wenn das α-Teilchen aus Radium dieselbe Masse hat wie das aus Radium C.

Es bleibt demnach nur ein einziges α-Strahlen-Produkt des Radiums übrig, nämlich die Emanation, dessen Strahlung nicht eingehend untersucht worden ist. Es liegt indessen kein Grund für die Annahme vor, daß die α-Teilchen aus der Emanation ihrer Masse nach von denen aus den anderen Produkten verschieden sind. Eine Untersuchung des komplexen Strahlenbündels aus einer im Gleichgewicht befindlichen Radiumschicht liefert keine Anzeichen für das Vorhandensein von α-Strahlen, die eine abnorm große Ablenkung erleiden. Ich meine, daß

1) Bruchstück einer im Phil. Mag., Oktober 1906, erschienenen Abhandlung.

kein Zweifel darüber bestehen kann, daß die von den verschiedenen Produkten des Radiums ausgesandten α-Teilchen eine identische Masse besitzen und sich nur durch die anfängliche Projektionsgeschwindigkeit unterscheiden. Wenngleich die Masse der α-Teilchen nur für ein einziges Produkt des Thoriums und des Aktiniums bestimmt worden ist, so wird uns doch die Analogie mit Radium dazu führen, zu erwarten, daß das α-Teilchen für alle Produkte dieser Substanzen dieselbe Masse hat.

Wir können also vernunftgemäß schließen, daß die von den verschiedenen Radioelementen ausgesandten α-Teilchen in allen Fällen dieselbe Masse haben. Dieser Schluß ist wichtig. Er zeigt nämlich, daß Uranium, Thorium, Radium und Aktinium, die sich chemisch wie verschiedene Elemente verhalten, ein gemeinsames Umwandlungsprodukt haben. Das α-Teilchen bildet eine der Grundeinheiten der Materie, aus denen die Atome dieser Elemente aufgebaut sind. Wenn wir uns vergegenwärtigen, daß bei ihrem Umwandlungsprozeß Radium und Thorium je fünf, Aktinium vier, und Uranium ein α-Teilchen aussenden, und daß Radium aller Wahrscheinlichkeit nach ein Umwandlungsprodukt des Uraniums ist, so sehen wir, daß das α-Teilchen ein wichtiger Grundbestandteil der Atome der Radio-Elemente im eigentlichen Sinne ist. Ich habe öfters auf die wichtige Rolle hingewiesen, welche die α-Teilchen bei radioaktiven Umwandlungen spielen. Im Vergleich damit spielen die β- und γ-Strahlen eine ganz untergeordnete Rolle.

Wir müssen nun überlegen, welche Folgerungen aus dem für das α-Teilchen durch die Beobachtung gefundenen Werte von e/m gezogen werden können. Der Wert von e/m für das Wasserstoffion bei der Elektrolyse des Wassers ist bekanntlich sehr angenähert 10^4. Man nimmt an, daß das Wasserstoffion das mit einer positiven Ladung behaftete Wasserstoffatom ist, so daß der Wert von e/m für das Wasserstoffatom demnach 10^4 ist. Der beobachtete Wert von e/m für das α-Teilchen ist $5{,}1 \times 10^3$, oder rund halb so groß wie der für das Wasserstoffatom. Die Dichte des Heliums ist 1,98 mal so groß wie die des Wasserstoffs gefunden worden, und aus Beobachtungen über die Schallgeschwindigkeit in Helium hat man gefolgert, daß Helium ein einatomiges Gas ist. Hieraus hat man geschlossen, daß das Heliumatom ein Atomgewicht von 3,96 besitzt. Wenn ein Heliumatom dieselbe Ladung trägt wie ein Wasserstoffion, so würde folgerichtig der Wert von e/m für das Heliumatom ungefähr $2{,}5 \times 10^3$ sein. Nehmen wir an, daß das α-Teilchen dieselbe Ladung trägt wie das Wasserstoffion, so ist die Masse des α-Teilchens zweimal so groß wie die des

Wasserstoffatoms. Wir stehen hier leider mehreren Möglichkeiten gegenüber, zwischen denen es schwierig ist, eine bestimmte Entscheidung zu treffen.

Der Wert von e/m für das α-Teilchen läßt sich erklären auf Grund der Annahmen, daß das α-Teilchen 1. ein Wasserstoffmolekül ist welches die Ionenladung des Wasserstoffs trägt, 2. ein Heliumatom ist, welches die doppelte Ionenladung des Wasserstoffs trägt, oder 3. die Hälfte des Heliumatoms ist, die eine einzige Ionenladung trägt.

Die Hypothese, daß das α-Teilchen ein Wasserstoffmolekül sei, erscheint aus vielen Gründen unwahrscheinlich. Wenn Wasserstoff ein Bestandteil der radioaktiven Materie ist, so muß man erwarten, daß er im Atom- und nicht im Molekularzustande ausgesandt wird. Weiter scheint es unwahrscheinlich, daß der Wasserstoff, selbst wenn er anfänglich im Molekularzustande ausgeschleudert werden würde, beim Durchgang durch Materie dem Zerfall in seine Atombestandteile entgehen würde, denn das α-Teilchen wird mit einer ungeheuren Geschwindigkeit ausgeschleudert, und der Anprall bei den Zusammenstößen des α-Teilchens mit den Molekülen der Materie muß sehr gewaltig sein und die Bande zu sprengen streben, welche die Wasserstoffatome zusammenhalten. Wenn das α-Teilchen Wasserstoff ist, so müßten wir erwarten, eine große Menge Wasserstoff in den alten radioaktiven Mineralien zu finden, die dicht genug sind, um sein Entweichen zu verhindern. Das scheint nicht der Fall zu sein, dagegen stützt andererseits die große Menge des auftretenden Heliums die Ansicht, daß das α-Teilchen ein Heliumatom ist. Ein kräftiger Beweisgrund zugunsten der Ansicht von einem Zusammenhang zwischen Helium und dem α-Teilchen beruht auf den beobachteten Tatsachen [1], daß Helium vom Aktinium wie auch vom Radium erzeugt wird. Die einzige Identität zwischen diesen beiden Substanzen liegt in der Aussendung von α-Strahlen mit derselben Masse. Die Erzeugung von Helium seitens beider Substanzen leuchtet sofort ein, wenn das Helium aus den angesammelten α-Teilchen hergeleitet wird, ist aber durch jede andere Hypothese schwer zu erklären. Wir werden also wieder auf die Annahme beschränkt, daß das α-Teilchen entweder ein Heliumatom ist, welches die doppelte Ionenladung des Wasserstoffs trägt, oder ein halbes Heliumatom, welches eine einzige Ionenladung trägt.

Die letztere Annahme schließt die Auffassung in sich, daß Helium, während es unter gewöhnlichen chemischen und physikalischen Be-

---

1) Debierne, C. R. **141**, 383, 1905.

dingungen aus einem einwertigen Atom besteht, in einem noch elementareren Zustande als Bestandteil der Atome der radioaktiven Materie existieren kann, und daß die Teile des Atoms nach ihrer Aussendung ihre Ladung verlieren und sich zur Bildung von Heliumatomen wieder vereinigen; während wir eine solche Ansicht als innerlich unwahrscheinlich fallen lassen können, liegt einstweilen noch kein Zeichen zu ihren Gunsten vor. Dagegen hat die zweite Hypothese den Vorzug größerer Einfachheit und Wahrscheinlichkeit.

Nach dieser Ansicht ist das α-Teilchen tatsächlich ein Heliumatom, das entweder mit einer doppelten Ionenladung ausgesandt wird, oder diese Ladung bei seinem Durchgang durch Materie erwirbt. Selbst wenn das α-Teilchen zunächst ohne Ladung ausgesandt werden würde, so würde es sicherlich nach den ersten paar Zusammenstößen mit den in seiner Bahn befindlichen Molekülen eine solche erlangen. Wir wissen, daß das α-Teilchen ein sehr wirksamer Ionisator ist, und wir haben allen Grund zu der Annahme, daß es selbst durch seine Zusammenstöße mit den in seiner Bahn befindlichen Molekülen ionisiert werden würde, d. h. ein oder mehrere Elektronen verlieren und eine positive Ladung zurückbehalten würde. Wenn das α-Teilchen unter Verlust von zwei Elektronen stabil bleiben kann, so würden diese Elektronen fast sicher infolge der heftigen Störung durch den Zusammenstoß des α-Teilchens mit den Molekülen der Materie ihm entzogen werden. Das α-Teilchen würde dann die doppelte normale Ladung eines Ions haben, und der Wert von e/m, wie er durch Messung gefunden worden ist, würde durchaus mit der Ansicht verträglich sein, daß das α-Teilchen ein Heliumatom ist.

Geschwindigkeit und Energie der von den Radiumprodukten ausgesandten α-Teilchen.

Wenn der Wert von e/m für das von den verschiedenen Radiumprodukten ausgesandte α-Teilchen derselbe ist, so kann man die Höchstgeschwindigkeit jeder Gattung der α-Teilchen aus ihrer Weglänge in Luft herleiten, wenn man die Geschwindigkeit der von Radium C ausgesandten α-Teilchen kennt. Die so bestimmten Geschwindigkeiten sind wahrscheinlich genauer als die durch direkte Messung unter schwierigen Verhältnissen gewonnenen. In der folgenden Tabelle gibt die zweite Spalte die von Bragg und Kleeman gefundene Weglänge der α-Teilchen aus den Radiumprodukten; in der vierten Spalte ist der Wert von mu^2/e angegeben, wo u die anfängliche Austrittsgeschwindigkeit der α-Teilchen ist.

Produkt	Weglänge des α-Teilchens in cm	Geschwindigkeit in cm/sec	$\frac{mu^2}{e}$
Radium	3,50	$1,56 \times 10^9$	$4,78 \times 10^{14}$
Emanation . . .	4,36	$1,70 \times 10^9$	$5,65 \times 10^{14}$
Radium A	4,83	$1,77 \times 10^9$	$6,12 \times 10^{14}$
Radium C	7,06	$2,06 \times 10^9$	$8,37 \times 10^{14}$
Radium F[1]) . . .	3,86	$1,61 \times 10^9$	$5,15 \times 10^{14}$

Sehen wir von Radium F ab, so ist die Energie des von Radium im Gleichgewicht ausgesandten α-Teilchens im Durchschnit $3,11 \times 10^{14}\,e$, wo e die von dem α-Teilchen getragene Ladung ist. Nehmen wir an, daß die Wärmewirkung des Radiums ein Maß für die kinetische Energie der ausgesandten α-Teilchen ist, so können wir ohne weiteres die Gesamtzahl der in der Sekunde von einem Gramm Radium im Gleichgewicht ausgesandten α-Teilchen ableiten. Ein Gramm Radium im Gleichgewicht gibt stündlich 100 Grammkalorien Wärme ab. Eine solche Energieemission ist mechanisch äquivalent mit $1,16 \times 10^6$ Erg/sec. Da nun die mittlere Energie des ausgesandten α-Teilchens $3,11 \times 10^{14}\,e$ beträgt, so ist die Anzahl der α-Teilchen, die in der Sekunde von einem Gramm Radium im Gleichgewicht ausgesandt werden, $\frac{3,65}{10^9 e}$. Die früher von mir durch Messung der gesamten von den α-Teilchen getragenen Ladung gefundene Zahl war $\frac{2,82}{10^9 e}$, d. h. 77 v. H. des theoretischen Wertes. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist also recht gut. Bei der oben gemachten Schätzung ist angenommen worden, daß die Wärmewirkung ganz und gar von der kinetischen Energie der ausgesandten α-Teilchen herrühre. Wir wissen aus Versuchen, daß die Wärmewirkung der β- und γ-Strahlen nur einen kleinen Bruchteil der von den α-Strahlen herrührenden ausmacht. Die Aussendung eines α-Teilchens aus einem Atom wird zu einem Rückstoß des Atomrestes führen. Nehmen wir an, daß das Moment des Atoms dem des α-Teilchens entgegengesetzt gleich ist, so läßt sich die Rückstoßgeschwindigkeit des Atoms einfach berechnen. Nehmen wir die Masse des α-Teilchens zu 4 und die des Radiumatoms zu 225 an, so wird die Rücklaufsgeschwindigkeit für das zerfallene Radiumatom z. B.: $1/_{55} \times 1,56 \times 10^9$ oder $2,8 \times 10^7$ cm/sec. Die aus diesem Rückstoß sich ergebende Wärmewirkung beträgt also nur etwa 2 v. H. der von dem α-Teilchen herrührenden.

1) Die Weglänge der Strahlen ist für Polonium (Radium F) kürzlich von Levin gemessen worden (s. Sill. Journ., Juli 1906).

Nehmen wir an, daß jedes α-Teilchen eine einzige Ionenladung von $1{,}13 \times 10^{-20}$ elektromagnetischen Einheiten trägt, so ist die Zahl der α-Teilchen, die in der Sekunde von einem Gramm Radium ausgesandt werden müssen, um für die Wärmewirkung vollständig aufzukommen, $3{,}2 \times 10^{11}$. Die experimentell gefundene Zahl ist $2{,}5 \times 10^{11}$. Wenn wir annehmen, daß das α-Teilchen das Doppelte der gewöhnlichen Ionenladung trägt, so verringert sich jeder dieser beiden Zahlenwerte um die Hälfte.

Es ist von Interesse, die Verteilung der Wärmewirkung des im Gleichgewicht befindlichen Radiums auf die verschiedenen α-Strahlenprodukte zu berechnen. Die theoretischen Werte für die prozentualen Anteile an der gesamten Wärmewirkung sind in der zweiten Spalte der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Sie sind aus der bekannten Energie der von jedem Produkte ausgesandten α-Teilchen berechnet worden. Die beobachteten Werte sind aus den Zahlen und Kurven berechnet worden, die Rutherford und Barnes[1]) auf Grund ihrer Versuchsergebnisse veröffentlicht haben.

Produkt	Berechnete Wärmewirkg.	Beobachtete Wärmewirkung
Radium	19,2	23
Emanation	22,7 } 47,2	
Radium *A*	24,5 }	
Radium *C*	33,6	32

Die beobachteten Wärmewirkungen von Emanation und Radium *A* sind zusammen angegeben worden, da es sehr schwierig ist, diese Wirkung experimentell getrennt zu bestimmen. Man ersieht, daß eine wesentliche Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten vorhanden ist.

1) Phil. Mag., Febr. 1904.

Berkeley, Kalifornien, 20. Juli 1906.

(Aus dem Englischen übersetzt vor Max Iklé.)

(Eingegangen 1. März 1907.)

Berichte.

Bericht über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ultraroten Absorptionsspektren.[1]

Von **W. W. Coblentz.**

I. Einleitung.

Die freien Schwingungsperioden von Molekülaggregaten lassen sich mit Hilfe ihrer Emissions- oder Absorptionsspektren untersuchen. Mit der Emission ist im allgemeinen eine hohe Temperatur verbunden und infolge der Dissoziation auch eine Unsicherheit in betreff der Zusammensetzung des strahlenden Körpers. Es ist infolgedessen vorteilhafter, eine Substanz bei niederer Temperatur mit Hilfe ihres Absorptionsspektrums zu untersuchen, weil man alsdann ihre Zusammensetzung genauer kennt. Dies gilt besonders für die in der organischen Chemie so zahlreich vertretenen sehr komplexen Verbindungen.

Im allgemeinen nimmt man zwar an, daß die Moleküle in Gasen den Vorzug großer Schwingungsfreiheit besitzen, indessen werde ich in der vorliegenden Arbeit, von einem einfachen flüssigen oder festen Körper ausgehend, zeigen, daß die freie Schwingung eines gegebenen Moleküls oder Radikals nicht immer erheblich beeinflußt wird, wenn die Komplexität der Verbindung erhöht wird. Es hat sich nämlich gezeigt, daß zwei Reihen von Partikeln (oder „Ionen") vorhanden sein können, die nebeneinander schwingen, dabei aber ihre freie Periode beibehalten, die sie besaßen, als sie für sich allein in einer einfacheren Verbindung vorkamen. Des weiteren scheinen sich ihre freien Schwingungsperioden, wie sie sich als Absorptionsmaxima darstellen, gelegentlich durch das ganze untersuchte Spektrum hin harmonisch zu wiederholen. Dieses Vorkommen von Ionengruppen inmitten komplexer

1) Dieser Bericht bildet einen eigens für diesen Zweck hergestellten Auszug aus meiner Arbeit: „Investigations of Infra-red Spectra", welche im Jahre 1905 von der Carnegie Institution zu Washington veröffentlicht worden ist. Wegen zahlreicher Kurven und wegen des vollständigen Zahlenmaterials sei der Leser auf die genannte ausführliche Arbeit verwiesen.

Verbindungen, von denen jede Gruppe die Periode ihrer freien Eigenschwingung besitzt, steht im Einklang mit unseren gegenwärtigen Anschauungen über Absorption und anomale Dispersion.

Die älteren Untersuchungen über ultrarote Absorptionsspektren sind niemals weiter ausgedehnt worden als bis zu ungefähr 7 μ für Alkohole und bis zu ungefähr 10 μ für mehrere andere Verbindungen. Nun trifft es sich eben, daß bei der beschränkten Dispersion, über die wir verfügen können (wenn dies wirklich der wahre Grund ist), alle Kohlehydrate, die untersucht worden sind, eine breite Absorptionsbande zwischen den Wellenlängen 3,0 μ und 3,5 μ aufweisen, daß dann allgemein bis zu 6 μ keine ausgeprägten Banden auftreten. Jenseits dieses Punktes sind dann bis zur Grenze, bis zu welcher Steinsalz noch brauchbare Durchlässigkeit besitzt, bei 15 μ, zahlreiche breite und scharf definierte Banden vorhanden.

II. Historisches.

Ultrarotes Spektrum.

Im Jahre 1882 untersuchten Abney und Festing[1]) auf photographischem Wege die Absorptionsspektren von 52 Verbindungen bis zu 1,2 μ, d. h. bis zur Grenze für die Empfindlichkeit ihrer photographischen Platten. Sie fanden zwischen den Absorptionsbanden viele interessante Beziehungen, die für unsere vorliegende Untersuchung deshalb von der größten Bedeutung sind, weil sich die Arbeit der genannten Forscher auf das Gebiet erstreckt, dessen Erforschung sich wegen der geringen Dispersion und wegen der zahlreichen schmalen Banden, die ohne andere Meßmethoden als die Photographie nicht nachgewiesen werden können, recht schwierig gestaltet. Es zeigte sich, daß gewisse Radikale charakteristische Absorptionsbanden bei ungefähr 0,7 μ und 0,9 μ haben. Die Äthylreihe (CH_3) zeigte eine Linie bei 0,74 μ und eine zweite Bande bei ungefähr 0,92 μ. Abney und Festing schlossen daher: „Wenn wir finden, daß ein Körper eine Bande bei 0,74 μ besitzt, sowie eine zweite, die bei 0,907 μ beginnt und bei 0,942 μ endet, so können wir mit ziemlicher Sicherheit das Vorhandensein eines Äthylradikals annehmen. In der aromatischen Gruppe (z. B. im Benzol) liegt die kritische Linie bei der Wellenlänge $\lambda = 0,867\ \mu$. Wenn diese Linie mit einer Bande verbunden ist, so sind wir sicher, daß irgendein Benzolderivat vorhanden ist." Abney und Festing fanden bemerkenswerte Übereinstimmungen beim

1) Abney and Festing, Phil. Trans. 172, 887, 1882.

Ammoniumhydroxyd, Benzol, Anilin, Diäthylanilin usw. Sie beobachteten ferner, daß die Anwesenheit von Sauerstoff in einer Verbindung gewisse Banden schärfer macht. Man darf nicht versäumen, auf diese Linien zurückzugreifen, wenn man andere, weit im Ultrarot liegende, betrachtet, welche, gleichwie die von Abney und Festing beobachteten, in einigen Verbindungen verbreitert und in anderen schmal erscheinen. Die genannten Forscher fanden ein ausgeprägtes Linienspektrum beim Chloroform, $CHCl_3$, konnten diese Linien indessen beim Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4, nicht entdecken. Sie schlossen daraus, daß das C und das Cl anscheinend mit dem beim Chloroform beobachteten Linienspektrum nichts zu tun haben, und da zwei Linien des Wassers mit denen im Spektrum von HCl, HNO_3, H_2SO_4, NH_4OH usw. zusammenfallen, so folgerten sie weiter, daß Wasserstoff die Ursache dieser Linien sein müsse.

In den Jahren 1889 und 1890 fand Ångström[1]) mit einem Bolometer und mit Prisma und Linsen aus Steinsalz die Absorption von CO und CO_2. Er fand ferner die Absorptionsspektren von Methan, Äthylen, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, und zwar von mehreren der letztgenannten Stoffe sowohl im dampfförmigen als auch im flüssigen Zustande. Seine Untersuchungen erstrecken sich bis etwa 8 μ und ergaben, daß die Maxima für die Flüssigkeiten und ihre Dämpfe zusammenfallen. Er fand die Absorptionsbande von CO bei ungefähr 4,6 μ und die von CO_2 bei ungefähr 4,3 μ. Das würde darauf hindeuten, daß die Lage des Maximums nicht vom Molekulargewicht abhängig ist.

Um dieselbe Zeit untersuchte Julius[2]) die Absorptionsspektren von etwa 20 organischen Verbindungen. Er benutzte ein Bolometer und dazu ein Prisma und Linsen aus Steinsalz. Seine Untersuchungen erstrecken sich bis zu 10 μ, wofür er infolge seiner geradlinigen Extrapolation von 5 μ ab den Wert 16 μ annahm. Er benutzte einen aus Steinsalz ausgehöhlten Trog von etwa 0,2 mm Dicke und fand, daß ungefähr zwei Drittel der untersuchten Substanzen, meist Alkohole, bei 7 μ undurchlässig wurden. Weiter fand er, daß alle Verbindungen, welche die Methylgruppe, CH_3, enthalten, eine Absorptionsbande bei 3,45 μ hatten. Die Schlußfolgerung, zu der er auf Grund dieser Untersuchung, der ausgedehntesten, die bislang ausgeführt worden war, gelangte, war die, daß die Absorption von Wärmewellen auf intra-

1) Knut Ångström, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandl., Stockholm, S. 549, 1889; S. 331, 1890.

2) W. H. Julius, Verhandl. koninkl. Acad. Amsterdam, 1, Nr. 1, 1892.

molekularen Bewegungen beruht; mit anderen Worten, daß die innere Struktur, d. h. die Gruppierung der Atome im chemischen Molekül, den Charakter der Absorption bestimmt. Er fand, daß das chemische Atom in einer Verbindung seine Identität verlor; d. h. der Effekt ist kein „additiver“, so daß man also das Absorptionsspektrum der Verbindung nicht auf Grund der Kenntnis der Spektren der Elemente, aus denen sie bestehen, vorher bestimmen kann.

Dieser Schluß, nämlich daß das konstituierende Atom sein Absorptionsvermögen in einer Verbindung verliert, wird weiter durch die Tatsache bekräftigt, daß von den sechs von Julius untersuchten Verbindungen, welche Chlor enthielten, nicht eine einzige die von Ångström[1]) bei 4,28 μ gefundene Chlorbande zeigte.

Donath[2]) benutzte im Jahre 1896 ein Quarzprisma und ein Bolometer und untersuchte damit ein halbes Dutzend Verbindungen, zumeist ätherische Öle. Er folgerte, daß die Absorption intermolekular und nicht, wie Julius gefunden hatte, intramolekular sei. Seine Untersuchungen erstreckten sich bis zu 2,7 μ und umfaßten das Gebiet von „praktischer Bedeutung“, wie er es nannte. Für die aromatischen Verbindungen und die fetten Öle fand er gemeinsame Maxima bei 1,69 μ und 2,2 μ.

Aschkinaß[3]) untersuchte mit einem Flintglas- und einem Fluoritprisma und einem Spiegelspektrometer das Absorptionsspektrnm des Wassers bis zu 8 μ. Er fand charakteristische Banden, die bei 0,77 μ, 1,0 μ, 1,25 μ, 1,50 μ, 1,94 μ, 2,05 μ, 3,06 μ, 4,7 μ und 6,1 μ liegen. Paschen[4]) fand die Bande von 3 μ bei 2,916 μ, 2,975 μ und 3,024 μ, je nach der Schichtdicke, während er das zweite große Maximum bei 6,06 μ fand. Diesen Arbeiten schloß sich die Untersuchung von sechs Alkoholen durch Ransohoff[5]) an. Der Zweck der Ransohoffschen Arbeit war, den Einfluß der OH-Gruppe kennen zu lernen. Er fand ausgeprägte Banden bei 1,71 μ, 3,0 μ und 3,43 μ und schloß stillschweigend, daß seine Bande bei 3,0 μ, da sie mit der von Aschkinaß gefundenen übereinstimmt, ein Charakteristikum der Hydroxylgruppe sei. Seine Alkohole waren allerdings „chemisch rein“, indessen ist die Frage nach der „chemischen Reinheit“ eine andere als die nach der

1) Knut Ångström och W. Palmaer, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandl., Stockholm, Nr. 6, 389, 1893.

2) B. Donath, Wied. Ann. 58, 609, 1896.

3) E. Aschkinaß, Wied. Ann. 55, 406, 1895.

4) F. Paschen, Wied. Ann. 53, 336, 1894.

5) Max Ransohoff, Inaug.-Diss., Berlin 1896.

„Wasserfreiheit", die er nicht behandelt. Auf diese Frage werden wir später noch eingehen. Es ist beachtenswert, daß die Bande bei 1,71 μ zu der bei 3,43 μ harmonisch ist, gerade wie dies für die Wasserbanden bei 3 μ und bei 6 μ zutrifft.

In den Jahren 1899 und 1900 hat Puccianti[1]) eine Anzahl Benzolderivate mit Hilfe eines Quarzprismas, eines Spiegelspektrometers und eines Radiometers untersucht. Er fand, daß alle Verbindungen, in deren Molekülen Kohlenstoff direkt mit Wasserstoff verbunden ist, ein Maximum bei 1,71 μ aufwiesen, während alle Benzolderivate zwei weitere Maxima bei 2,18 μ und 2,49 μ gemeinsam haben. Er fand dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Hypothese, daß die Absorption von den in dem Molekül vorhandenen Atomgruppen abhängt. Die isomeren Xylole weisen nahezu, aber nicht vollkommen identische Absorptionsspektren auf.

Von Königsberger[2]) ist eine Reihe doppelbrechender Kristalle untersucht worden. Königsberger benutzte ein Fluoritprisma und ein Bolometer. Von seinen Beobachtungen interessieren uns hier am meisten die, daß Verunreinigungen die Absorptionskurve, aber nicht die Maxima verändern, und die, daß Kristallwasser[3]) in Verbindungen, wie Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$, dieselben Maxima bei 1,5 μ und 2,0 μ hat, die auch bei reinem Wasser gefunden worden sind. Es ist bedauerlich, daß er nicht die Bande des Muskovits (der H und O chemisch verbunden enthält) bei 2,95 μ mit reinem Wasser vergleicht, da Paschen und Aschkinaß hinsichtlich der genauen Lage dieser Bande nicht übereinstimmen. Diese Unstimmigkeit wird in der vorliegenden Arbeit Berücksichtigung finden.

Die neueste Arbeit nach dieser Richtung ist die von Iklé[4]), der mit einem Fluoritprisma und einer linearen Thermosäule von 10,5′ Breite arbeitete. Er untersuchte die Beziehung zwischen der Absorption und der Schichtdicke der behandelten Flüssigkeit. Er fand keine Beziehung zwischen den Brechungsindices und den Dielektrizitätskonstanten und vermochte auch keine Verschiebung der Maxima mit steigendem Mole-

1) L. Puccianti, Cim. **11**, 241, 1900; Phys. Ztschr. **1**, 49 u. 494, 1899/1900.

2) Königsberger, Wied. Ann. **61**, 687, 1897.

3) Vergl. hierzu meine jüngst erschienene Veröffentlichung, dieses Jahrbuch **3**, 397, 1906, in welcher ich den ausführlichen Nachweis dafür erbracht habe, daß „Kristallwasser" die Absorptionsbanden des Wassers im Ultrarot zeigt, während die OH-Gruppe eine Bande bei 3 μ besitzt. Die Bestandteile des Wassers, also H und O, haben, wenn sie in einer Substanz vereinigt sind, keine charakteristischen Banden.

4) M. Iklé, Phys. Zeitschr. **5**, 271, 1904.

kulargewicht zu entdecken. Leider war die von ihm benutzte Thermosäule breit, so daß die Lagenbestimmung der Maxima nicht sehr genau werden konnte.

Sichtbares Spektrum.

Kundt[1]) untersuchte eine Reihe von Lösungen, die anomale Dispersion zeigten. Er beobachtete, daß bei Anwendung verschiedener farbloser Lösungsmittel die Absorptionsbande des gelösten Stoffes sich bei Zunahme des Refraktions- und Dispersionsvermögens des Lösungsmittels gegen größere Wellenlängen hin verschiebt. Vogel[2]) fand, daß dies nicht zutrifft, daß vielmehr die Verschiebung nach beiden Richtungen hin erfolgt. Eine spektrophotometrische Untersuchung der Indophenole, welche von Camichel und Bayrac[3]) ausgeführt wurde, zeigte ebenfalls, daß das Kundtsche Gesetz von dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Maxima in den Absorptionsbanden keine Gültigkeit besitzt. Bei einer Orthosubstitution am Phenol erfolgte nämlich die Verschiebung in der Richtung vom Rot zum Violett; bei einer Metasubstitution am Indophenol erfolgte dagegen die Verschiebung bald in der Richtung vom Rot zum Violett, bald in umgekehrter Richtung. Seither ist durch zahlreiche Forschungen[4]) die Bestätigung dafür erbracht worden, daß die Absorptionsbanden sich tatsächlich in beiden Richtungen verschieben.

Die gründlichste und zugleich bedeutendste Untersuchung über Lösungen im optischen Gebiete ist die von G. Krüß.[5]) Krüß untersuchte 64 verschiedene Verbindungen, die in CS_2, $CHCl_3$ und C_2H_5OH gelöst waren. Er beobachtete, daß durch die Einführung einer Methyl-(CH), Äthyl-(C_2H_5), Oxymethyl-(OCH_3) oder Carboxyl-($COOH$) Gruppe oder von Brom usw. in das Molekül des gelösten Stoffes das Maximum der

1) A. Kundt, Pogg. Ann. **142**, 163; **143**, 149 und 259; **144**, 128, 1871; **145**, 67 und 164, 1872; Wied. Ann. **4**, 34, 1878.

2) H. W. Vogel, Berl. Monatsber. 1878, 409.

3) Camichel et Bayrac, Journ. de Phys. (4) **1**, 148, 1902.

4) Man braucht nur Kaysers Handbuch der Spektroskopie nachzuschlagen, um weitere Beispiele zu finden (vgl. daselbst **3**, S. 81, 83, 84, 88 und 283). Im großen und ganzen war die Aufstellung dieses „Gesetzes" verfrüht. Die Frage der Dissoziation ist anscheinend gar nicht bedacht worden.

5) G. Krüß, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 372, 1888; **18**, 559, 1895. — M. Schütze, Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 109, 1892. — Grebe, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 673, 1892. — G. Krüß, Chem. Ber. **22**, 2065, 1889. — G. Krüß und S. Oeconomides, Chem. Ber. **16**, 2051, 1883; **18**, 1426, 1885. — Bernthsen und Goske, Chem. Ber. **20**, 924, 1887. — Liebermann und Kostanecki, Chem. Ber. **19**, 2327, 1886.

Absorptionsbande gegen Rot hin verschoben wird, daß dagegen durch die Einführung einer Nitro-(NO_2) oder einer Amido-(NH_2)Gruppe die Bande gegen Violett hin verschoben wird.

Die späteren Autoren auf diesem Gebiete erwähnen immer die Verschiebung gegen Rot hin mit zunehmendem Molekulargewicht, dagegen erwähnen sie selten die Tatsache, daß auch eine Verschiebung in der entgegengesetzten Richtung vorkommt. Wer daher mit der Originalarbeit nicht vertraut ist, wird durch diesen Hinweis irregeführt. Wenn man eine Untersuchung von solcher Ausführlichkeit heranzieht, welche über zwei wohldefinierte Reihen von Erscheinungen berichtet, die einander, was den Einfluß des Molekulargewichts anlangt, anscheinend widersprechen, wenn man eine solche Untersuchung heranzieht, so erscheint es äußerst wünschenswert, das gesamte Beobachtungsmaterial zu haben und nicht nur den Teil, der gerade auf das besondere Problem paßt, welches man eben behandelt. Dies gilt besonders für eine Arbeit wie die von Ransohoff, welcher meinte, daß eine schmale Bande, die er bei 4,9 μ für CH_3OH fand, nach 5,2 μ für C_2H_5OH verschoben wäre, „was ein Beispiel wie das von Krüß sein würde". Eine Verschiebung breiterer Banden fand er nicht.

Krüß hat am Indigo folgende Beobachtungen gemacht[1]):

Verschiebung gegen Rot hin:	Indigo in $CHCl_3$	λ_{max} bei 0,6048 μ
	Methylindigo in $CHCl_3$	λ_{max} bei 0,61917 μ
	Äthylindigo in $CHCl_3$	λ_{max} bei 0,6526 μ
Verschiebung gegen Violett hin:	Indigo in $CHCl_3$	λ_{max} bei 0,6048 μ
	Nitroindigo in $CHCl_3$	λ_{max} bei 0,5858 μ.

Stenger[2]) hat die Fluoreszenz und die Absorption von Farbstoffen in Lösung und in fester Gelatine untersucht. Er folgert, daß die Absorption des Lichtes primär von dem physikalischen Molekül abhängt, und daß nur dann, wenn eine Änderung in den Aggregationsverhältnissen oder in dem Lösungsprozeß von einer Veränderung in dem physikalischen Molekül begleitet ist, daß nur dann eine Änderung im Absorptionsspektrum eintritt; und daß umgekehrt jede Änderung im Charakter des Absorptionsspektrums mit einer Änderung im physikalischen Molekül verknüpft ist. Solange also das physikalische Molekül keine Veränderung erlitten hat, behält das Kundtsche Gesetz der Verschiebung nach Rot hin seine Gültigkeit. Im festen Zustande, also

1) G. Krüß, a. a. O.
2) Stenger, Wied. Ann. 33, 578, 1888.

bei niederer Temperatur, ist das Molekül komplexer. Als Prüfstein für diese letzte Frage besitzen wir die Beobachtungen von Wiedemann[1]) an Jodlösungen. Jod ist in CS_2 violett, ähnlich wie im gasförmigen Zustande, dagegen ist es im Alkohol braun wie geschmolzenes Jod. Letzteres ist das komplexere. Wenn also diese Annahme richtig ist, so dürfen wir erwarten, daß die violette Lösung im Schwefelkohlenstoff sich bei Abkühlung braun färbt. Dies ist denn auch der Fall. Wiedemann beobachtete ferner, daß kalte braune Lösungen von Jod in Stearinsäure und in Ölsäure bei Erwärmung auf 80^0 violett wurden.

Außer diesen genannten Untersuchungen liegen noch die von Stöckl[2]) über Lösungen von Fuchsin, Cyanin und Jod vor. Stöckl fand, daß bei diesen Lösungen das Maximum der Absorptionsbande von dem Lösungsmittel abhängig ist. Diese Beobachtung entspricht meinen eigenen am Jod in Lösungen.[3])

Lösungsmittel.

Das Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet ist nur für wenige Lösungsmittel untersucht worden. Schönn[4]) untersuchte Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol in Flüssigkeitssäulen von 1,6 m bis zu 3,7 m, dabei fand er eine Verschiebung der Maxima gegen Rot hin.

Der Amylalkohol hatte in dem Trog von 1,6 m Länge eine gelbe Farbe, war dagegen bei kleiner Schichtdicke farblos.

Ultraviolett.

Soret und Rilliet[5]) untersuchten unter Benutzung eines fluoreszierenden Okulars Äthyl-, Butyl- und Amylnitrat in verschiedenen Schichtdicken und fanden, daß zur vollständigen Absorption gewisser zur Verwendung gelangender Kadmiumlinien vom Amylnitrat die geringste Schichtdicke erforderlich war, während es hierzu vom Butyl- und Äthylnitrat größerer Schichtdicken bedurfte. Sie deuteten dies so, daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Absorption gegen die größeren Wellenlängen hin wächst. Von Pauer[6]) sind die Benzolderivate mit Hilfe der Photographie untersucht worden. Das Spektrum des Benzols

---

1) Wiedemann, Wied. Ann. 41, 299, 1890.
2) K. Stöckl, Inaug.-Diss., Tübingen 1901.
3) W. W. Coblentz, Phys. Rev. 16, 1, 1903.
4) Schönn, Wied. Ann. 6, 267, 1879.
5) Soret et Rilliet, C. R. 89, 147, 1879.
6) Pauer, Wied. Ann. 61, 363, 1897.

besteht aus vier Gruppen von Banden. Bei den Xylolen und beim Anilin erscheint das ursprüngliche Benzolspektrum zusammengedrängt und gegen das sichtbare Spektralgebiet hin verschoben. Beim flüssigen Aggregatzustande liegen die Banden weiter nach dem sichtbaren Spektralgebiet zu als bei der dampfförmigen Phase, so daß demnach, „wenn man jeden flüssigen Körper als eine Lösung in ihm selbst ansieht, das Kundtsche Gesetz der Verschiebung der Bande mit wachsendem Molekulargewicht des Lösungsmittels gilt". Hierdurch scheint die denkbar breiteste Auslegung dieses Gesetzes gegeben zu sein. Beim Toluol wird durch die Einführung einer CH_3-Gruppe nicht nur die beim Benzol gefundene Anordnung der Linien zerstört, sondern das neue Spektrum besteht sogar aus einer Reihe unregelmäßig verteilter doppelter Linien. Die isomeren Xylole bieten das größte Interesse. Das Orthoxylol hat überhaupt kaum Banden, während das Metaxylol drei und das Paraxylol fünf Banden besitzt, welche keine Regelmäßigkeit aufweisen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Anordnung der Atome einen großen Einfluß auf die Absorptionsspektren hat, wie dies auch schon zuvor von Hartley[1]) gefunden worden war.

Hartley[2]) und andere Forscher haben die Absorptionsspektren der Alkaloide untersucht und in diesen Absorptionsspektren eine bemerkenswerte Ähnlichkeit beobachtet. Nach Untersuchung von 30 Alkaloiden sind sie der Ansicht, „daß im allgemeinen die Alkaloide, welche in ihrer Struktur nahe übereinstimmen, ähnliche Absorptionsspektren geben, während solche, die in wesentlichen Punkten hinsichtlich ihrer Struktur voneinander abweichen, unähnliche Spektren liefern. Die meisten dieser Verbindungen haben ein hohes Molekulargewicht, und es können in ihren Molekülen ohne Veränderung ihrer Absorptionsspektren Umwandlungen vor sich gehen, die in Substanzen von geringerem Molekulargewicht von weitgehenden Veränderungen begleitet sein würden". Die Alkaloide unterscheiden sich daher nur in Einzelheiten der Struktur. Diesen Effekt werden wir in der vorliegenden Arbeit bei den Petroleumdestillaten beobachten.

Im Spektrum des Benzols beobachtete Pauer verschiedene Gruppen von Linien, bei denen die „konstante Differenz" der Schwingungszahlen 98 beträgt. Er beobachtete, daß die Absorptionsspektren von Dämpfen Linien oder Liniengruppen aufweisen, welche beim flüssigen Aggregat-

1) N. Hartley, Phil. Trans. **170**, 270, 1879.

2) N. Hartley, Phil. Trans. (2) **47**, 691, 1885. — Hartley and Dobbie, Phil. Trans. **77**, 846. — Dobbie and Lauder, Chem. Soc. Journ. **83**, 605 und **84**, 626, 1903.

zustande zu Banden werden. Spuren von Benzol in der Luft waren ausreichend, um die vier starken Liniengruppen zu zeigen. Pauer fand ferner, daß die Banden beim Nitrobenzol und Amidobenzol nach größeren Wellenlängen zu (nach Rot hin) wandern, während Krüß gerade das Entgegengesetzte (eine Wanderung nach Violett hin) fand. Die Frage, ob es sich hier um eine tatsächliche Verschiebung handelt, soll im Zusammenhang mit unserer gegenwärtigen Untersuchung erörtert werden.

Die neuesten Forschungen auf diesem Gebiete sind die von Magini.[1]) Magini untersuchte einige der bereits gelegentlich der Pauerschen Arbeit[2]) genannten Verbindungen, sowie ferner zwölf Isomere, wie Resorzin, Hydrochinon, die Oxybenzoesäuren und die Phthalsäuren. Gleich wie Pauer beobachtete er eine Verschiebung in Richtung der größeren Wellenlängen, wenn eine Amido- oder eine Carboxylgruppe für eine Hydroxylgruppe substituiert wird. Für die Totalabsorption ist die Reihenfolge der Isomeren Meta, Ortho, Para. Paraverbindungen sind wirksamer für die Bildung gänzlich verschiedener Absorptionsspektren.

III. Beschreibung der Apparatur und der Methoden.

Die bei der vorliegenden Arbeit verwendete Apparatur bestand aus einem Spiegelspektrometer von 35 cm Brennweite, einem Steinsalzprisma von 7 cm und einem Nicholsschen Radiometer. Von gewissen Verbesserungen abgesehen, ist sie bereits an anderer Stelle[3]) beschrieben worden und braucht hier nicht weiter erörtert zu werden. Ein beträchtlicher Teil der Untersuchungen wurde bis zu 7,5 μ mit Spiegeln von 1 m Brennweite und 20 cm Apertur wiederholt, die an einem großen Spektrometer montiert waren.

Bei diesem großen Apparate waren die Spalte 2 Bogenminuten breit, während sie bei dem kleineren 4 Bogenminuten des Spektrometerkreises ausfüllten. Sonach war bei dem größeren Apparate die Dispersion der des Fluorits vergleichbar. Mit diesem Apparate wurden zahlreiche Banden zwischen 6 μ und 7 μ aufgelöst. In dem später zu erwähnenden durchlässigen Gebiet von 4 μ bis 5 μ wurden dagegen nur gelegentlich schmale Banden gefunden, während sich das Gebiet von 3 μ bis 3,5 μ zuweilen als komplex erwies.

1) Magini, Phys. Zeitschr. 5, 69 und 145, 1904.
2) Pauer, a. a. O.
3) Siehe Phys. Rev. 16, 35, 1903.

Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unterhalb 100 ⁰ C liegt, wurden in einen Trog aus Steinsalz gebracht, den ich auf folgende Weise herstellte: Ein dünner, 0,08 mm bis 0,16 mm starker Draht wurde U-förmig gebogen, mit Le Page-Leim überzogen und zwischen zwei Steinsalzplatten gelegt. Der Leim wurde nach dem Trocknen von den untersuchten Flüssigkeiten nicht angegriffen. Das obere Ende des Troges wurde mit Stanniol bedeckt. Die Steinsalzplatten waren aus dem natürlichen Kristall geschnitten worden; sie hatten 2×3 cm Kantenlänge und leisteten bessere Dienste als solche, die mit der Hand poliert worden waren.

Flüssigkeiten, die oberhalb 100^0 siedeten, konnten ihrer Undurchlässigkeit wegen in dünneren Schichten verwendet werden, was ein Vorteil war. Für diese Flüssigkeiten wurde ein 0,01 mm starker Stanniolring zwischen die Platten gelegt. Um die Außenkante der Platten wurde ein Reif aus reinem Zinnblech gelegt, das 0,1 mm dick war und daher leicht so gebogen werden konnte, daß es sich an den Trog anschmiegte und so das Verdampfen verhinderte. Diese Form des Troges ist der bei früheren Untersuchungen zur Verwendung gelangten insofern weit überlegen, als sie gründlich gereinigt werden kann, während für jede neue Verbindung ein neuer Stanniolring benutzt wurde.

Eine der hauptsächlichsten Schwierigkeiten bei dieser Arbeit besteht darin, reine Chemikalien zu erhalten, und es ist von der größten Wichtigkeit, eine Verunreinigung solcher während der Untersuchung zu verhindern. Die meisten Verbindungen wurden direkt von Kahlbaum bezogen und waren die reinsten, die zu erhalten sind.

IV.

In diesem Abschnitt werde ich eine Reihe von Durchlässigkeitskurven für Gruppen von chemischen Verbindungen mitteilen und dazu Bemerkungen über ihr allgemeines Verhalten machen. Im folgenden Abschnitt werde ich dann eine zusammenfassende Übersicht über das ganze Gebiet geben.

Erste Klasse: Methanderivate.

Diese Klasse umfaßt alle Kohlehydrate mit einer offenen Kette, die sogenannten „aliphatischen Verbindungen“ im Gegensatz zu den „zyklischen“ oder „Ringverbindungen“.

Wir müssen zunächst die Absorption des Wassers betrachten, denn es ist von Interesse im Hinblick auf die Frage bezüglich der *OH*-Atomgruppen.

Gase.

Die folgende Figur gibt eine tabellarische Übersicht über die Absorptionsbanden verschiedener Gase. Unter diesen sind CO_2 und SO_2 wegen der großen Verschiedenheit zwischen ihren Spektren bemerkenswert.

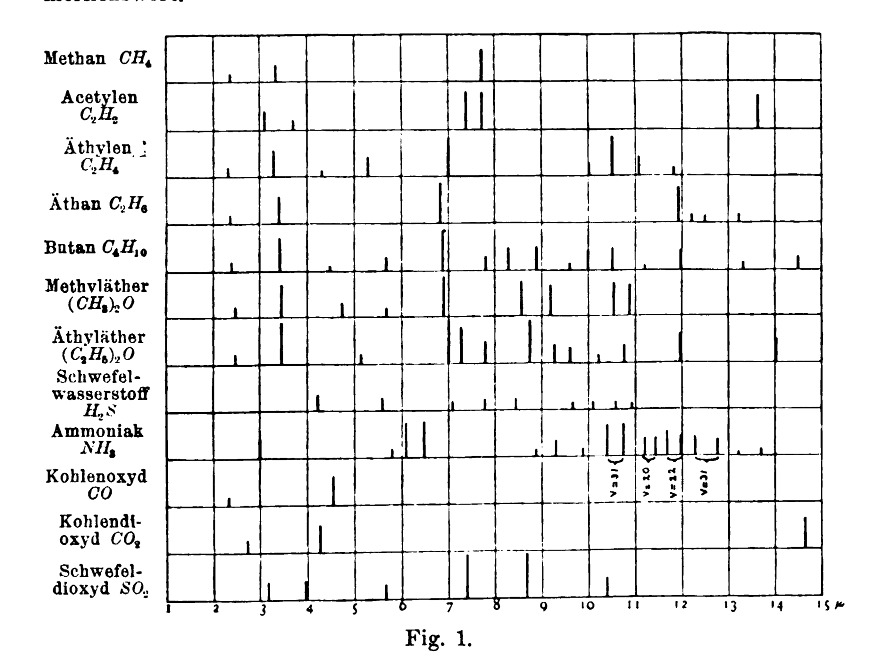


Fig. 1.

Wasser und Alkohole.

Wasser, *H-O-H*

(siehe Figur 2).

Diese Substanz ist von Julius[1]), Paschen[2]), Aschkinaß[3]) und anderen Forschern sowohl als Dampf als auch in Gestalt einer Flüssigkeitsschicht, hinsichtlich ihres Emissionsspektrums wie auch ihres Absorptionsspektrums auf das eingehendste untersucht worden. Die verschiedenen Forscher stimmen in betreff der Lage der Maxima nicht ganz überein, obschon die Arbeit eines jeden von ihnen, für sich betrachtet, stichhaltig erscheint. Sie haben alle eine äußerst hoch-

1) W. H. Julius, Verhand. kon. Acad., Amsterdam 1892.
2) F. Paschen, Wied. Ann. 53, 334, 1894.
3) E. Aschkinaß, Wied. Ann. 55, 431, 1895.

gradige Undurchlässigkeit für ultrarote Strahlung gefunden, dergestalt, daß die Schichtdicke des Wassers bis auf einige wenige Tausendstel Millimeter herabgesetzt werden mußte, damit überhaupt noch die Möglichkeit für eine Untersuchung gegeben war. Wenn es nicht diese Eigenschaft hätte, so könnte man Wasser als Lösungsmittel bei der Untersuchung von Stoffen in Lösung verwenden. Wasser hat Absorptionsbanden bei 1,5 μ, 2,05 μ, 3 μ, 4,75 μ und 6 μ.

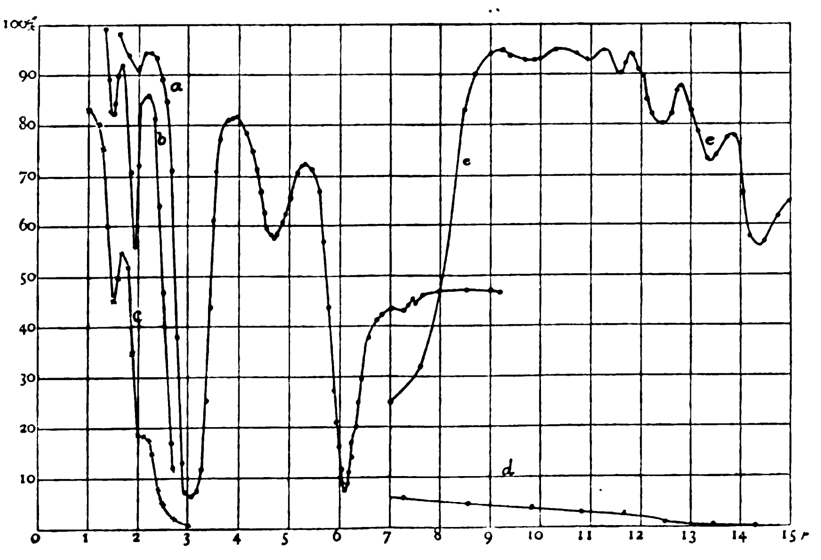


Fig. 2. Wasser.

Alkohole.

Myricylalkohol

(siehe Figur 3).

Die Maxima treten hier bei 1,71 μ, 2,95 μ, 3,43 μ und 5,8 μ auf. Die Wasserbanden wurden bei 2,95 μ und 6,0 μ gefunden. Die Bande des Myricylalkohols bei 2,95 μ fällt also mit einer der Wasserbanden zusammen, die Bande bei 5,8 μ dagegen nicht. Diese Diskrepanz bei 2,95 μ und 3 μ kann von Ungenauigkeiten in der Dispersion des Steinsalzes gegenüber der des Fluorits herrühren. Die Dispersionskurve des Steinsalzes geht an dieser Stelle durch eine doppelte Krümmung, und die Dispersion ist nicht genau bekannt. Die breiten Banden bei 1,71 μ, 3,43 μ, 6,86 μ und 13,85 μ sind streng harmonisch.

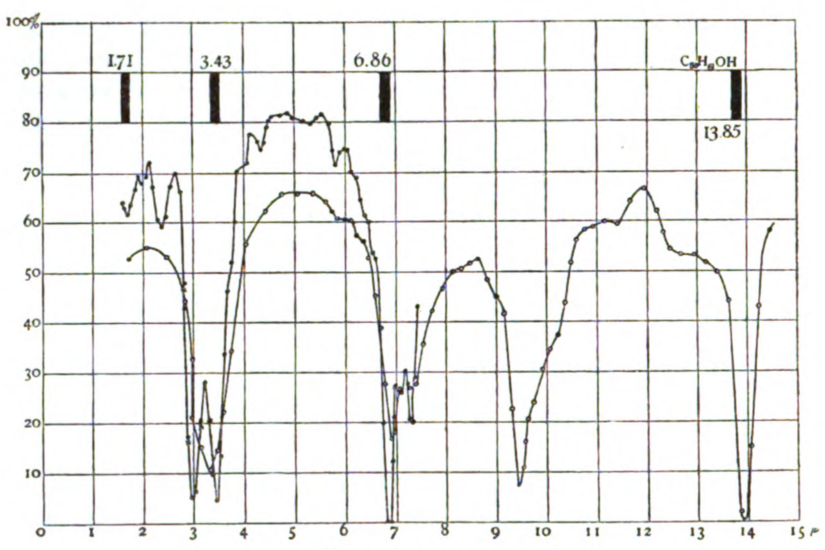


Fig. 3. Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$.

Verbindungen, welche die Methylgruppe (CH_3) enthalten.

Unter dieser Überschrift habe ich eine Anzahl von Verbindungen zusammengestellt, welche CH_3-Gruppen enthalten. Diese Methode der Diskussion dieser Verbindungen ist sehr zweckdienlich bei der Betrachtung gewisser Absorptionsbanden, welche wahrscheinlich auf das Methanradikal zurückzuführen sind. Beispielsweise ist Julius dadurch, daß er die Bande bei 3,45 μ an acht Verbindungen (zumeist Alkoholen) fand, welche CH_3 enthalten, zu der Annahme geführt worden, daß diese Bande eben dieser Atomgruppe zuzuschreiben sei. In der vorliegenden Aufstellung werden wir bemerken, daß alle Verbindungen mit CH_2- oder CH_3-Gruppen eine Bande bei 3,43 μ besitzen.

Äthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$

(siehe Figur 4).

Diese Verbindung ist sowohl hinsichtlich des allgemeinen Charakters der Absorption als auch bezüglich der Lage der Absorptionsbanden der Äthylschwefelsäure sehr ähnlich. Die Bande bei 6,86 μ ist beachtenswert, weil sie in so vielen anderen Verbindungen auftritt. Das Hinzutreten einer C_2H_5-Gruppe an Stelle des H-Atoms hat das Spektrum der Hydroschwefelsäure nicht ernstlich gestört. Dieses Spektrum stellt eine der ersten Untersuchungen dar, die mit breiterem Spalt angestellt

wurden, und bei der jetzt untersuchten Verbindung ist die offenbar komplexe Bande bei 7,3 μ aufgelöst worden. Vergleicht man mit diesen Sulfiden das Allyl, so findet man es weit undurchlässiger.

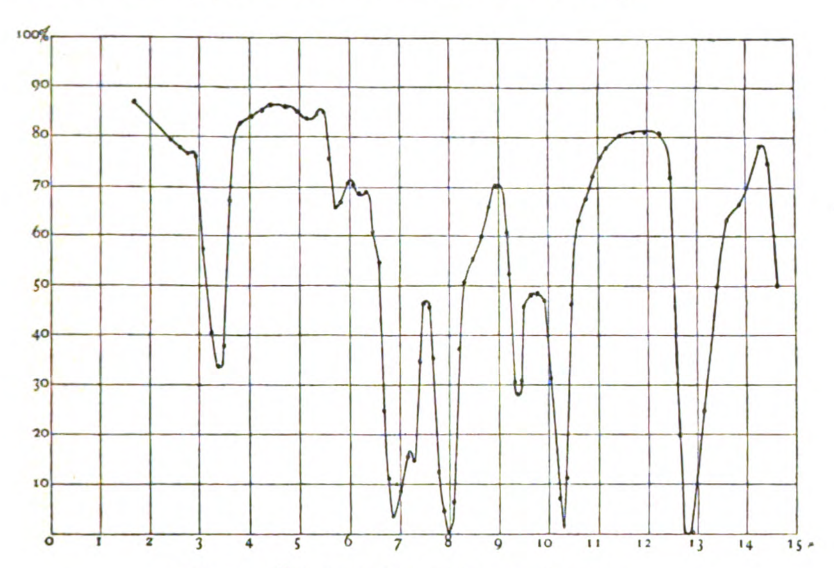


Fig. 4. Äthylsulfid $(C_2H_5)S$. $t = 0{,}1$ mm.

Methylnitrit, CH_3NO_2; $CH_3 - ONO$

(siehe Figur 5).

Bei dieser Verbindung ist durch die Einführung der NO_2-Gruppe die Bande bei 3,41 μ nicht gestört worden. Zwischen 4 μ und 6 μ sind mehrere neue Banden zu beobachten; sie treten hervor, wenn man mit dem großen Spektrometer beobachtet. Das Gebiet von 6 μ bis 7 μ ist wegen seiner starken Undurchlässigkeit infolge einer Anzahl breiter Absorptionsbanden bemerkenswert.

Äthylnitrit, $C_2H_5NO_2$

(siehe Figur 5).

Die Bande bei 3,4 μ ist immer noch ungestört. In dem Gebiet zwischen 6 μ und 7,5 μ scheint durch den Hinzutritt einer CH_2-Gruppe eine größere Schwingungsfreiheit hervorgebracht worden zu sein, und an Stelle einer kontinuierlichen Bande finden wir mehrere schmale scharfe Linien. Dasselbe gilt für die Banden bei 7,9 μ und 10 μ, die gleichfalls stärker hervortreten. Zwei neue Banden liegen bei 11,45 μ

und 12,45 μ; ebenso zeigt sich die Bande bei 14 μ, welche bei Methyl- und Äthylverbindungen häufig auftritt. Betrachtet man diese Kurven mit ihrem großen Reichtum an Absorptionsbanden, so kann man sehen, weshalb die Stickstoffverbindungen im Vergleich zu den Sulfiden so undurchlässig sind. Die Schichtdicke (t) betrug hier nur 0,01 mm, während sie beim Äthylsulfid zehnmal so groß war. In diesen beiden Verbindungen wird das N-Atom als dreiwertig angenommen. Die Spektren sind durchaus verschieden von dem des Nitrobenzols.

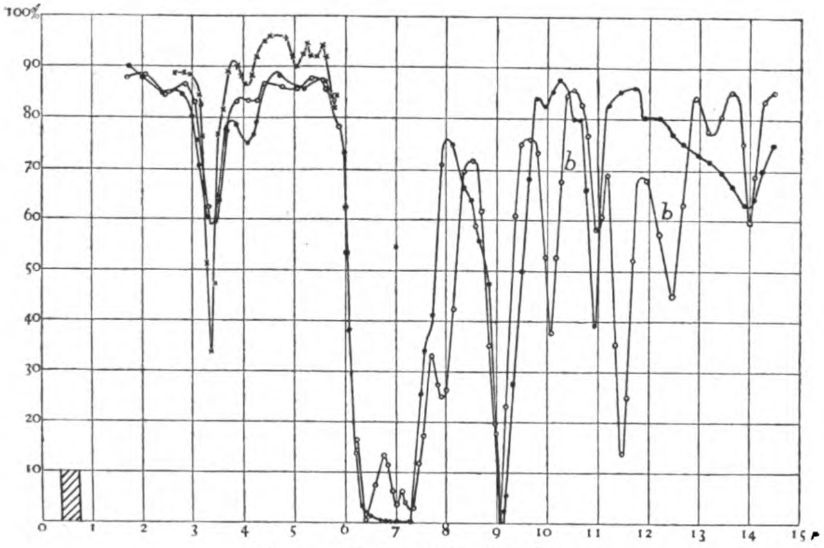


Fig. 5. Methylnitrit, CH_3NO_2.
Kurve b: Äthylnitrit, $C_2H_5\text{-}NO_2$ $t = 0{,}01$ mm.
Großes Spektrometer xxxxx.

Methyljodid, CH_3J

(siehe Figur 6).

Diese Verbindung liefert eine Kurve, die durch drei Gebiete großer Absorption ausgezeichnet ist, welche bei 3,4 μ, 7,2 μ und 11,4 μ liegen, während zwei Durchlässigkeitsgebiete bei 9,5 μ und 13 μ vorhanden sind, wo Äthylalkohol undurchlässig ist. Betrachtet man die Höhe der Durchlässigkeitsminima und die Dicke der absorbierenden Schicht, so läßt Methyljodid bis zu 60 v. H. vollkommen durch, auch wenn man die Gesamtdurchlässigkeit in Betracht zieht. Wie man sieht, liegen diese großen Absorptionsbanden in dem Gebiet, wo die

Strahlung eines schwarzen Körpers sehr schwach ist, während die Bande bei 3,4 μ flach ist. Die hohe Durchlässigkeit des CH_3J, welche Friedel[1]) nach der Tyndallschen Methode der gesamten Absorption gefunden hat, beruht daher anscheinend auf dem Fehlen starker Absorptionsbanden im Gebiete der starken Strahlung. Daß die Durchlässigkeit eines Mediums von der angewandten Strahlung abhängt, ist in überzeugender Weise durch die Arbeit von Drew[2]) über die Strahlung von Vakuumröhren nachgewiesen worden. Drew benutzte CS_2 als absorbierendes Medium und fand, daß es so undurchlässig war wie Wasser, aus dem Grunde, weil die Emission auf eine starke Bande bei 4,75 μ konzentriert ist, welche mit einer starken Absorptionsbande des CS_2 bei 4,7 μ zusammenfällt. Bei 7,3 μ ist keine Absorptionsbande zu finden, während festes Jod dort eine breite Bande besitzt.

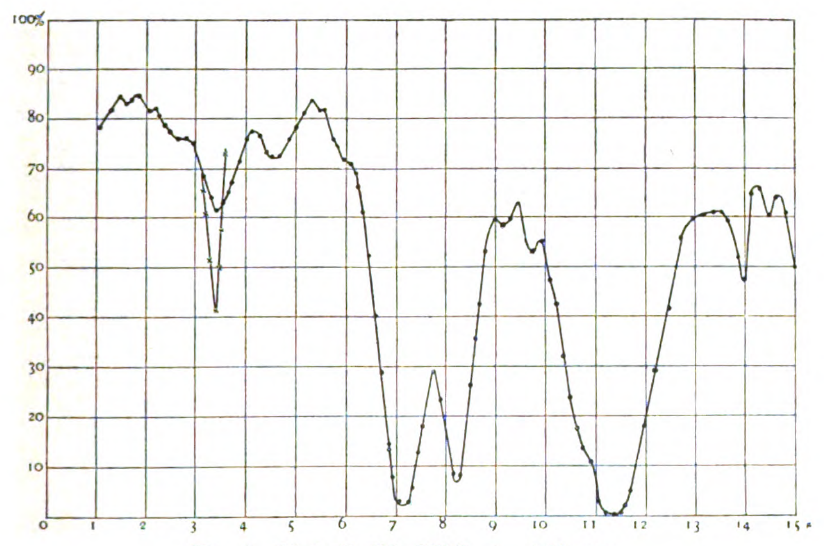


Fig. 6. Methyljodid CH_3I. $t = 0{,}06$ mm.

Die Senföle und Sulfocyanate.

Unter allen Verbindungen, die ich untersucht habe, liefert diese den deutlichsten Beweis für die Tatsache, daß die Absorption von der Anordnung der Atome im Molekül abhängt. Die Senföle stehen dadurch vereinzelt da, daß sie eine intensive Absorptions-

1) Ch. Friedel, Wied. Ann. 55, 453, 1895.

2) Drew, Phys. Rev. **17**, 321, 1903.

bande im Gebiet der kurzen Wellenlängen unterhalb 5 μ besitzen. Beim Schwefelkohlenstoff tritt die erste starke Bande bei 6,7 μ auf. Gerade wie bei den Fettsäuren und Terpenen ähnliche Absorptionsspektren beobachtet worden sind, besitzen auch die Senföle eine charakteristische Gruppe von Absorptionsbanden, und wenn wir von ihren Beziehungen zu den Sulfocyanaten in chemischer Hinsicht nichts wüßten, so würden ihre Absorptionsspektren dazu führen, sie für sich zu klassifizieren. Die charakteristische Bande der Senföle liegt bei etwa 4,8 μ, fällt also gerade in die Nachbarschaft einer etwas weniger hervortretenden Bande des CS_2 bei 4,6 μ.

Methylsulfocyanat, $CH_3 - S - C \equiv N$

(siehe Figur 7).

Bei der Diskussion der einfachen Methyl- (CH_3-) und Äthyl- (C_2H_5-) Verbindungen bemerkten wir, daß durch den Hinzutritt einer CN- oder NO_2-Gruppe zu dem Methyl- oder Äthylradikal eine ausgesprochene Veränderung in den Absorptionsspektren herbeigeführt wurde. Bei der hier vorliegenden Verbindung ist der Einfluß der Substitution der SCN- für die CN-Gruppe gerade so scharf ausgeprägt. Die Banden bei 3,4 μ und 7 μ zeigen noch einige Ähnlichkeit, aber über diesen Punkt hinaus haben wir ein völlig neues Spektrum.

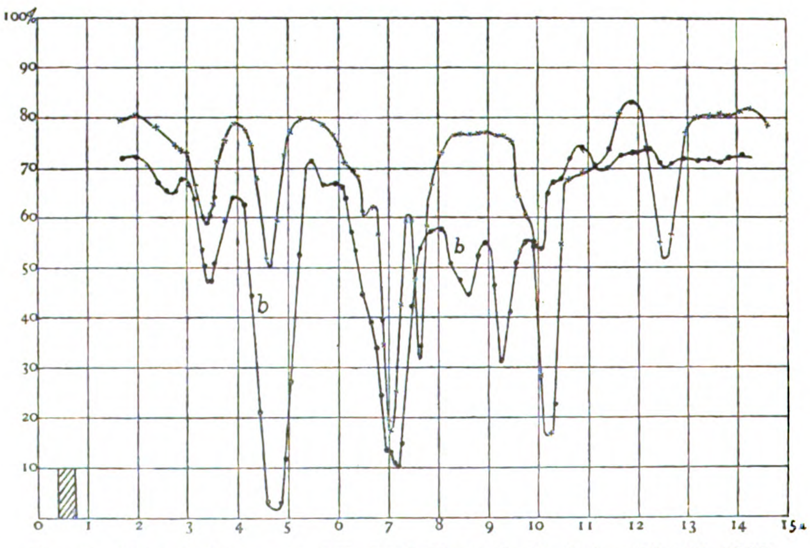


Fig. 7. Methylsulfocyanat CH_3-SCN, Kurve b: Methylsenföl CH_3-NCS. $t = 0{,}01$ mm.

Methylsenföl (Methylisosulfocyanat), $CH_3 - N = C = S$
(siehe Figur 7).

Diese Verbindung ist mit dem Methylsulfocyanat isomer und der Einfluß der Struktur ist hier sehr deutlich ausgeprägt.

Phenylsenföl, $C_6H_5 - N - C = S$
(siehe Figur 8).

Diese Verbindung ist unter den von mir untersuchten die wichtigste. Sie zeigt nämlich die Übereinanderlagerung der Spektren des Benzols und der Senföle. Wir haben hier nicht nur die Maxima des Benzols bei 3,25 μ, 6,25 μ, 6,75 μ, 8,7 μ und 10 μ, sondern auch die ausgesprochene Bande bei 4,8 μ, die allen Senfölen gemeinsam ist. Das Auftreten dieser Bande bei 4,8 μ im Spektrum des Phenylsenföls ist wohl der stärkste Beweis, den wir für den absorptionsbildenden Einfluß einer Atomgruppe, wie *CS*, besitzen. Das *NCS* ist hier, gerade wie in den zuvor behandelten Verbindungen, an ein *C*-Atom gebunden, und man würde erwarten, daß es dieselbe Wirkung hervorruft. Daneben haben wir jedoch die Schwingung des Benzolkerns oder -Ions, und es scheint am einfachsten, anzunehmen, daß das Ergebnis auf der Resonanz der beiden Ionenarten beruht.

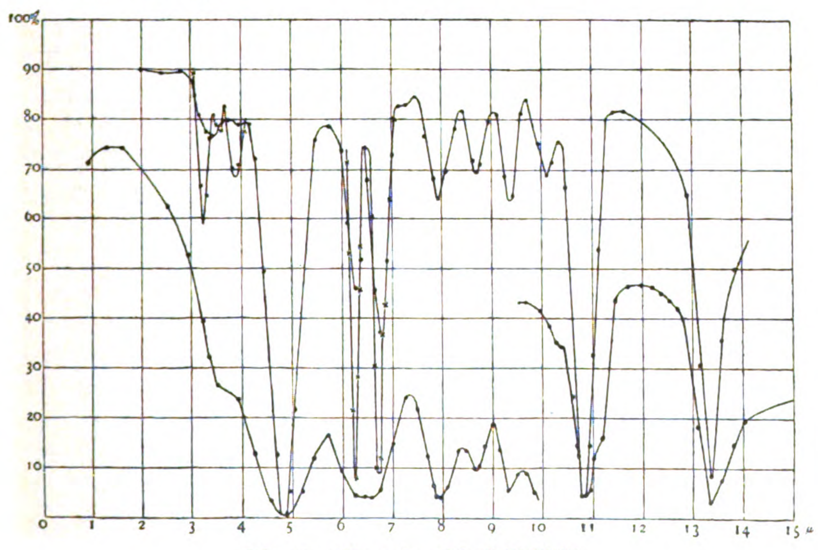


Fig. 8. Phenylsenföl C_6H_5NCS.
Großes Spektrometer xxxxx.
$t = 0{,}01$ und 0,18 mm.

Die Fettsäuren.

Diese Gruppe von Verbindungen bildet eine besondere Klasse für sich. Die erste Erscheinung, die an den Kurven auffällt, ist das Hervortreten der Bande bei 5,8 μ, die bei den Alkoholen schwach ist, sowie das durchlässige Gebiet bei 9,5 μ, wo die Alkohole eine breite Absorptionsbande besitzen. Die Gebiete bei 3,5 μ, zwischen 7 μ und 8 μ und bei 14 μ sind bei den Alkoholen und den Säuren ähnlich. Im allgemeinen sind die Fettsäuren durch ihre breiten Absorptionsbanden ausgezeichnet.

Die Fettsäuren sind im Zusammenhang mit der Frage nach dem Einfluß einer *OH*-Gruppe im Molekül untersucht worden. In den primären Alkoholen, $R - CH_2OH$, ist das *OH* an ein Kohlenstoffatom gebunden, während es in den Fettsäuren, $R - CO - OH$, an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Eine weitere Unterscheidung besteht darin, daß bei der Elektrolyse oder bei der Bildung eines Esters das *OH* der Alkohole als Hydroxyl abgeschieden wird, während in den Säuren einfach das *H*-Atom ersetzt wird.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$; $CH_3(CH_2)_4COOH$

(siehe Figur 9).

Diese Verbindung ist ein wenig undurchlässiger als Valeriansäure.

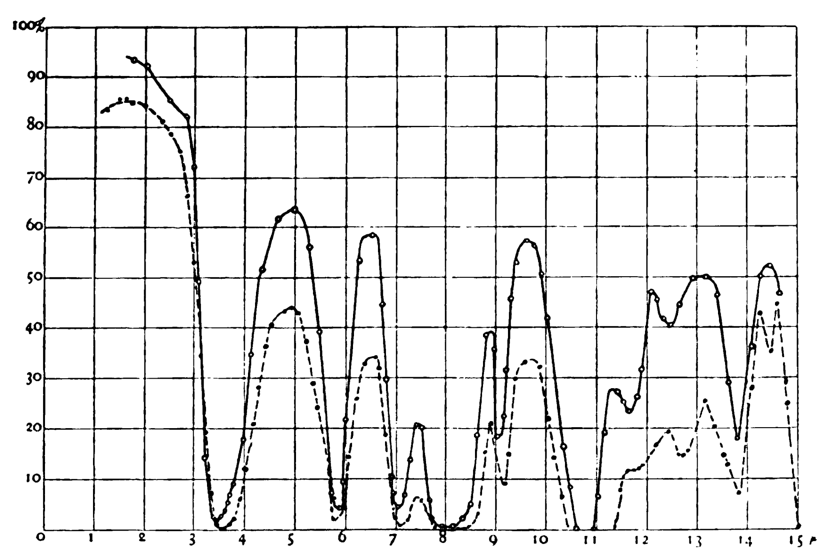


Fig. 9. Capronsäure $C_5H_{11}CO_2H$. $t = 0{,}01$ mm.
Präparat v. Kahlbaum 0000.

Die Durchlässigkeit scheint, gerade wie bei der Essigsäure, zwei Stufen zu haben mit einem undurchlässigen Gebiet bei 8 μ und 10 μ, das auf breite Absorptionsbanden zurückzuführen ist. Die Bande bei 8 μ ist bei der Valeriansäure doppelt, und zwar liegen die Maxima bei 7,9 μ und 8,3 μ. Die Bande bei 10,8 μ ist gleichfalls undurchlässiger als bei der Valeriansäure.

Isocapronsäure.

Das Absorptionsspektrum dieser Verbindung ist von dem der vorigen nicht so ausgesprochen verschieden, wie dies gewöhnlich bei Isomeren der Fall ist.

Petroleumdestillate.

Dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Professor C. F. Mabery[1]) von der Case School of Applied Science, der mir 25 Destillatproben von Petroleum aus Ohio, Pennsylvanien und Kalifornien schenkte, bin ich in den Stand gesetzt worden, diese höchst interessanten Öle zu untersuchen. Sie gehören der Paraffinreihe ($C_n H_{2n+2}$), der Methylenreihe ($C_n H_{2n}$) und der Acetylenreihe ($C_n H_{2n-2}$) der Kohlenwasserstoffe an. Im Laufe der letzten sieben Jahre waren sie oftmals der fraktionierten Destillation unterworfen worden, einige unter ihnen mindestens dreißigmal, und sie waren von hochgradiger Reinheit. Sie unterscheiden sich beträchtlich durch ihre spezifische Wärme, die in den Kohlenwasserstoffen der Methylenreihe am kleinsten ist. „Ob dies auf größerer Dichtigkeit im Methylenmolekül beruht, oder auf einer Eigentümlichkeit seiner Ringstruktur, wäre interessant festzustellen."[2])

Diese Öle habe ich in der Hoffnung untersucht, eine Verschiebung der Absorptionsbanden mit wachsendem Molekulargewicht zu entdecken. Wie ersichtlich sein wird, konnte keine solche Verschiebung wahrgenommen werden. Außerdem zeigten alle Verbindungen die gleichen Absorptionsbanden, die natürlich bei den einzelnen Verbindungen in ihrer Intensität Verschiedenheiten aufwiesen. Dieses Ergebnis ist dasselbe, das Hartley und Dobbie[3]) für die Lösungen von Alkaloiden im ultravioletten Spektrum erhalten hatten.

---

1) C. F. Mabery, Composition of Petroleum, Proc. Amer. Acad. 37, 565, 1902.

2) Mabery and Goldstein, Proc. Amer. Acad. 37, 540, 1902.

3) Hartley and Dobbie, a. a. O.

	Siedepunkt	
Methylenreihe (C_nH_{2n})		Methylenring: $C_{10}H_{20} = H_2C < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{matrix} > CH_2$
Öle aus Kalifornien:		
Dimethylpentamethylen C_7H_{14} . . .	89°—90°	
Methylhexamethylen C_7H_{14} . . .	98°—99°	
Oktylen oder Dimethylhexamethylen, C_8H_{16}	121°—122°	
Dekylen, $C_{10}H_{20}$	162°—164°	
Pentadekylen, $C_{15}H_{30}$	158°—160° (50 mm)	
Öle aus Ohio:		
Dodekylen, $C_{12}H_{24}$	111°—113° (30 mm)	
Hexadekylen, $C_{16}H_{32}$	164°—168° (30 mm)	
Öle aus Pennsylvanien:		
Oktadekylen, $C_{18}H_{36}$	166°—170° (50 mm)	
Trikosylen, $C_{23}H_{46}$	260°—262° (50 mm)	
Tetrakosylen, $C_{24}H_{48}$	270°—272° (50 mm)	
Paraffinreihe (C_nH_{2n+2})		Kettenverbindungen: $C_6H_{14} = CH_3(CH_2)_4CH_3$, $C_{24}H_{50} = CH_3(CH_2)_{22}CH_3$.
Öle aus Pennsylvanien:		
Hexan (Kahlbaum), C_6H_{14}	69°	
Oktan, C_8H_{18}	118°—120°	
Dekan $C_{10}H_{22}$	150°—160°	
Dekan $C_{10}H_{22}$	170°—172°	
Dodekan, $C_{12}H_{26}$	209°—210°	
Tetradekan, $C_{14}H_{30}$	134°—136° (50 mm)	
Hexadekan, $C_{16}H_{34}$	169°—171° (50 mm)	
Oktadekan, $C_{18}H_{38}$	200°—202° (50 mm)	
Trikosan, $C_{23}H_{48}$	256°—258° (50 mm)	
Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$	274°—276° (50 mm)	
Öle aus Pennsylvanien; Chlorverbindungen von C_nH_{2n+2}:		
Monochlortridekan, $C_{13}H_{27}Cl$ . . .	130°—135° (12 mm)	
Monochlortetradekan, $C_{14}H_{29}Cl$ . . .	145°—150° (20 mm)	
Monochlorheptadekan, $C_{17}H_{35}Cl$ . .	170°—173° (15 mm)	
Petroleum aus Ohio:		
Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}S$	—	
Acetylenreihe (C_nH_{2n-2})		
Öle aus Ohio:		
Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{36}$	198°—202°	
Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{42}$	224°—227°	

Die Methylenreihe besteht aus einem **Ring** von CH_2-Gruppen, während die Paraffin- und die Acetylenreihe aus einer **Kette** von CH_2- und CH_3-Gruppen bestehen. Wenn wir daher diese Verbindungen nur mit einem kleinen Spektrometer untersucht hätten, so würde es scheinen,

als hätte die Struktur keinen ernstlichen Einfluß auf die Absorptionsspektren. Bei der Untersuchung mit dem großen Spektrometer zeigten jedoch einige der Verbindungen kleine Absorptionsbanden in dem durchlässigen Spektralgebiet zwischen 4 μ und 6 μ, während andere überhaupt keine Banden aufwiesen. Eine einzige Absorptionszelle wurde für eine ganze Anzahl dieser Verbindungen benutzt, und am Ende dieser ganzen Zeit war die Innenseite des Troges so glatt wie zu Anfang, ein Zeichen dafür, daß kein Wasser zugegen war.

Wir werden bemerken, daß einige Verbindungen in gewissen Spektralgebieten ein wenig durchlässiger sind als andere. Dies rührt ohne Zweifel von Absorptionsbanden her, die bei einigen Verbindungen verwischt sind und bei anderen überhaupt nicht vorkommen. Beispielsweise besitzt Dodekan, $C_{12}H_{26}$, vier kleine Absorptionsbanden zwischen 4 μ und 6 μ, während beim Oktadekylen, $C_{18}H_{36}$, keine vorhanden sind; sie sind aber beim Dodekan so klein, d. h. so schmal, daß das große Spektrometer erforderlich war, um sie zu entdecken. Die festen Verbindungen waren durchlässiger wegen der geringeren Schichtdicken, in denen sie angewandt wurden. Mit Rücksicht auf die Verdampfung konnten sie irgendwelche Mengen der bei 100^0 siedenden Flüssigkeiten nicht enthalten, es kann daher das Fehlen einer Verschiebung nicht auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen mit niedrigerem Siedepunkt zurückgeführt werden.

In der vorstehenden Tabelle habe ich die untersuchten Kohlenwasserstoffe zusammen mit ihren Siedepunkten aufgezählt. Die Petroleumdestillate sind durch drei Absorptionsbereiche, bei 3,43 μ, 6,86 μ und 13,8 μ, ausgezeichnet. Die Spektren sind gänzlich verschieden von denen der fetten Öle, welche zwei Sauerstoffatome mehr haben. Bei der Methylenreihe ist es nicht bekannt, ob die Öle aus Ohio, $C_{12}H_{24}$ und $C_{16}H_{32}$, dieselbe Struktur haben wie die Öle aus Kalifornien.

Die Bande bei 5,8 μ schien sich bei Untersuchungen an verschiedenen Tagen hinsichtlich ihrer Tiefe zu verändern. Ich glaubte, daß diese Erscheinung auf der Absorption von Feuchtigkeit beruhe; ich untersuchte aber später mit dem großen Spektrometer eine Probe, die mehrere Wochen lang über P_2O_5 gestanden hatte, und dann dieselbe Probe nochmals, nachdem sie der feuchten Zimmerluft ausgesetzt gewesen war, und bei diesen beiden Versuchen zeigte sich kein Unterschied in der Absorptionsbande, die klein war. Da die erhaltenen

Proben nur klein waren — ihre Mengen schwankten von wenigen Tropfen bis zu 2 cm³ —, so war es nicht möglich, sie zu destillieren. Ich brachte sie deshalb in weithalsige Flaschen mit $P_2 O_5$ und ließ sie mehrere Tage oder gar mehrere Wochen darin, je nach ihrer Tendenz, zu verdampfen. Diese Trocknung ergab keinen Unterschied in den Absorptionsspektren, und ich folgerte daraus, daß die Öle frei von Feuchtigkeit waren.

Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$

(siehe Figur 10).

Die harmonischen Banden bei 3,43 μ, 6,86 μ und 13,9 μ sind ungewöhnlich. Ob diese eine „harmonische Reihe" oder eine „langsam konvergente Spektralreihe" bilden, ist eine noch ungelöste Frage.

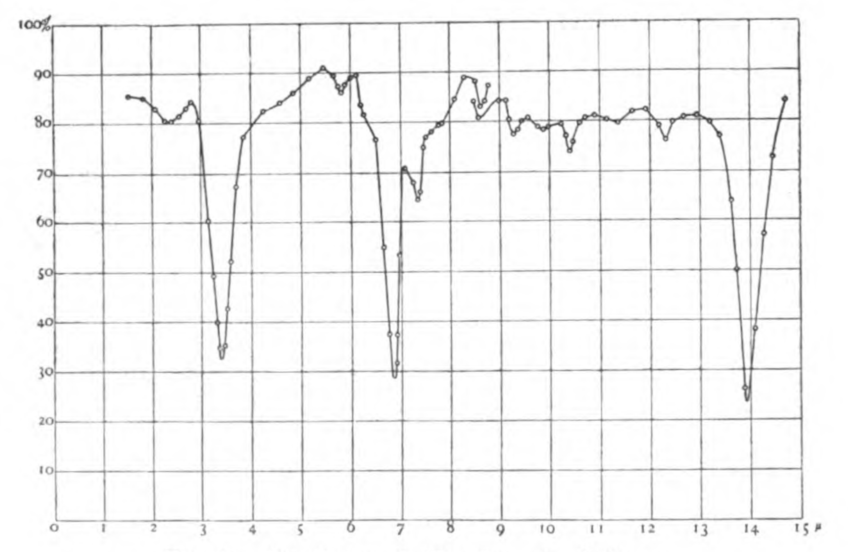


Fig. 10. Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$; fest. $t = 0{,}03$ mm.

Kohlenwasserstoffe, $C_{19}H_{36}$ und $C_{22}H_{42}$

(siehe Figur 11).

Den wesentlichsten Punkt, der hier zu beachten ist, bildet das Auftreten der ausgeprägten Banden bei 3,43 μ, 6,86 μ und 13,8 μ.

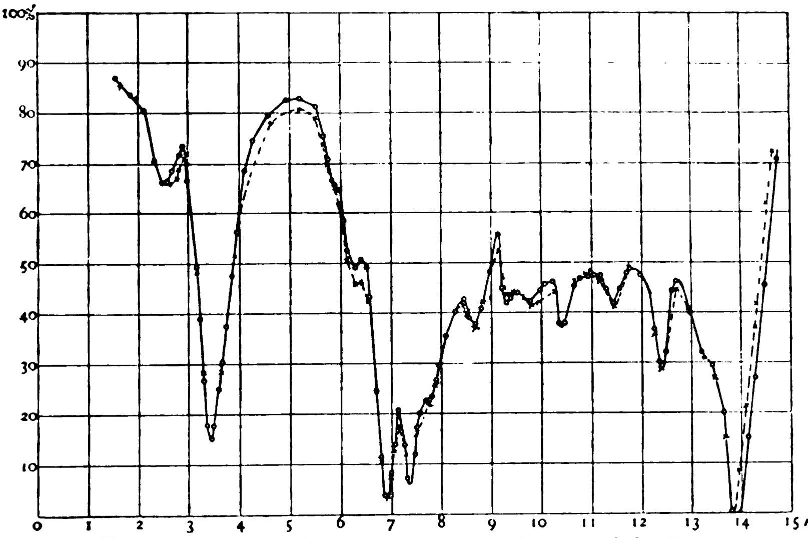
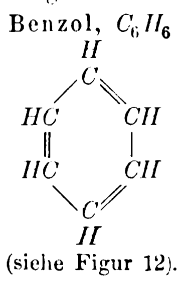


Fig. 11. Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2}; $C_{19}H_{36}$ und $C_{22}H_{42}$. $t = 0{,}15$.

Zweite Klasse: Karbozyklische Verbindungen.

In dieser Klasse sind die Kohlenstoffatome in einer geschlossenen Kette oder einem Ringe verbunden. Zu dieser Klasse gehören die Methylen-Kohlenwasserstoffe der Petroleumdestillate, die bereits besprochen worden sind, die Pyridingruppe, Thiophen und Pyrrol, und, das wichtigste von allen, Benzol und seine Abkömmlinge. Wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, ist das Benzolspektrum so völlig verschieden von dem der Petroleumdestillate, daß, wenn wir über diese letzteren keine aus der organischen Chemie gewonnenen Kenntnisse besäßen, der Beweis, den sie durch ihre Absorptionsspektren liefern, vollauf genügen würde, um zu zeigen, daß wir es mit zwei wohlunterschiedenen Klassen von Verbindungen zu tun haben. In engerem Sinne gehören Pyridin, Thiophen und Pyrrol zu den sogenannten heterozyklischen Kohlenstoffverbindungen.

Benzol, C_6H_6



(siehe Figur 12).

Benzol ist der Ausgangskohlenwasserstoff einer großen Anzahl von Verbindungen. Der Gedanke, daß das Benzol durch seine Konstitution eine geschlossene Kette oder einen Ring von Kohlenstoffatomen bildet, wurde zuerst im Jahre 1865 von Kekulé [1]) in seiner „Benzoltheorie" aufgestellt. Er gründet sich auf zahlreiche Tatsachen, wie auf die Fähigkeit, drei isomere Biderivate zu bilden, was bei einer offenen Kette, wie der Stearinsäure, nicht möglich ist, hingegen möglich ist, wenn jedes *C*-Atom an ein *H*-Atom gebunden ist und die sechs *CH*-Gruppen untereinander zu einem Ringe verbunden sind. Dieser bildet ein ziemlich kompliziertes Molekül, das nicht leicht auf einfachere Verbindungen, wie CO_2, reduziert werden kann. Diese Tatsachen muß man bei der Betrachtung der folgenden Kurven im Gedächtnis behalten, bei denen gewisse Benzolbanden selbst bei sehr komplizierten Abkömmlingen bestehen bleiben. Die Beziehungen der Benzolabkömmlinge zum Benzol sind sehr beschränkt [2]), obschon die Abkömmlinge durch viele Reaktionen eng verbunden sind. Dieser Umstand ist bei der Betrachtung der folgenden Kurven zu berücksichtigen. Die große Verschiedenheit zwischen ihnen und der Benzolkurve zeigt gleichfalls, daß die Beziehungen beschränkt sind. Ich habe keine Erscheinung gefunden, die stärker ausgeprägt wäre als die Veränderung, welche die Maxima durch die Substitution eines *Cl*- oder *Br*-Atoms für ein *H*-Atom im Benzol erleiden. Andererseits weisen die Kurven der *Cl*- und der *Br*-Derivate viele gemeinsame Banden auf, wodurch es den Anschein gewinnt, daß die durch die chemische und die durch die physikalische Analyse gewonnenen Tatsachen in enger Beziehung zueinander stehen.

Benzol erweist sich über das ganze Spektrum hin bis zu 14 μ als sehr durchlässig; bei 14 μ aber wird es plötzlich undurchlässig. Die Zahl der wohldefinierten Minima beträgt sieben. Die komplexe Bande bei 9,8 μ bis 10,3 μ ist zu beachten, ebenso die Bande bei 11,8 μ, welche dem Benzol mit anderen Verbindungen gemeinsam ist. Weiter sind die Banden bei 3,25 μ und 6,75 μ zu beachten, die sogar in sehr komplexen Derivaten auftreten und zeigen, daß die Schwingung des Benzolions nicht vernichtet ist.

Beim Benzol und seinen Abkömmlingen ist die Bande bei 5,8 μ nicht zu finden, außer bei denen, welche CH_3-Gruppen enthalten, und beim Benzaldehyd. Ob diese Bande der CH_3-Gruppe zukommt, oder irgendeiner Atomgruppe, welche wie eine CH_3-Gruppe schwingt, ist eine hierher gehörige Frage.

---

1) A. Kekulé, Liebigs Annalen der Chemie **137**, 129, 1865.

2) A. Bernthsen, Organ. Chem. S. 330 und 327.

Bemerkenswert ist die schwache Bande bei 6,25 μ. Sie ist nämlich bei gewissen Abkömmlingen sehr kräftig, gerade als wären dort die Schwingungen weniger stark gedämpft. Dieses Beispiel ist **das einzige,** welches ich während des ganzen Verlaufes meiner Untersuchungen gefunden habe.

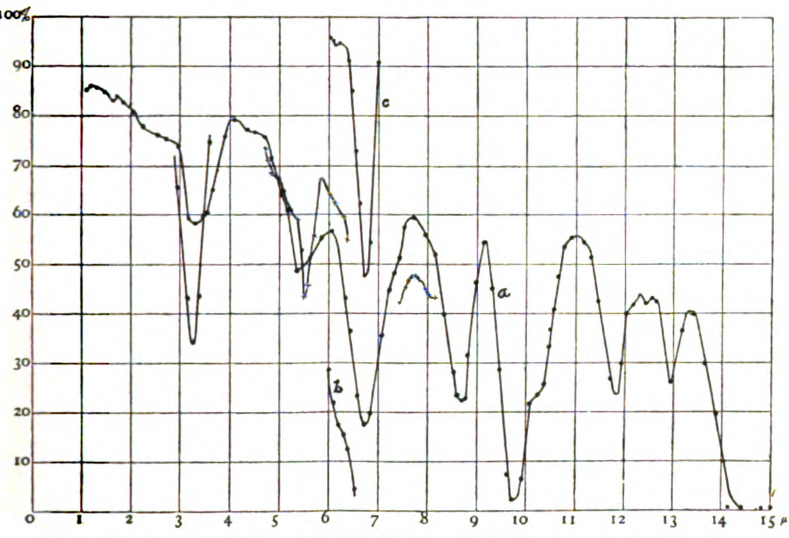


Fig. 12. Benzol C_6H_6. Schichtdicke $a = 0{,}16$ mm. $c = 0{,}01$ mm.

Methylderivate des Benzols.

Toluol, $C_6H_5 - CH_3$

$$
\begin{array}{ccc}
 & C - CH_3 & \\
/ & & \backslash\backslash \\
CH & & CH \\
\| & & | \\
CH & & CH \\
\backslash & & // \\
 & C & \\
 & H &
\end{array}
$$

(siehe Figur 13).

Durch Untersuchung einer Gruppe von Benzolderivaten mit wachsender Anzahl von CH_3-Gruppen hoffte ich, den Einfluß dieser Gruppen, sowie die Verschiebung einer Absorptionsbande bei Zunahme des Molekulargewichtes feststellen zu können.

Durch die Einführung einer CH_3-Gruppe wurde die Benzolbande bei 3,25 μ nach 3,34 μ verschoben. Die Bande bei 6,25 μ erfuhr eine

Verstärkung, während die bei 6,75 μ durch das bei den Petroleumdestillaten und bei anderen Kettenverbindungen gefundene Maximum bei 6,86 μ ganz verwischt wurde. Diese Erscheinung tritt deutlicher in den mit dem großen Spektrometer gewonnenen Kurven zutage, in denen auch feine Banden bei 5 μ sichtbar werden, die mit dem kleineren Apparat nicht wahrgenommen wurden.

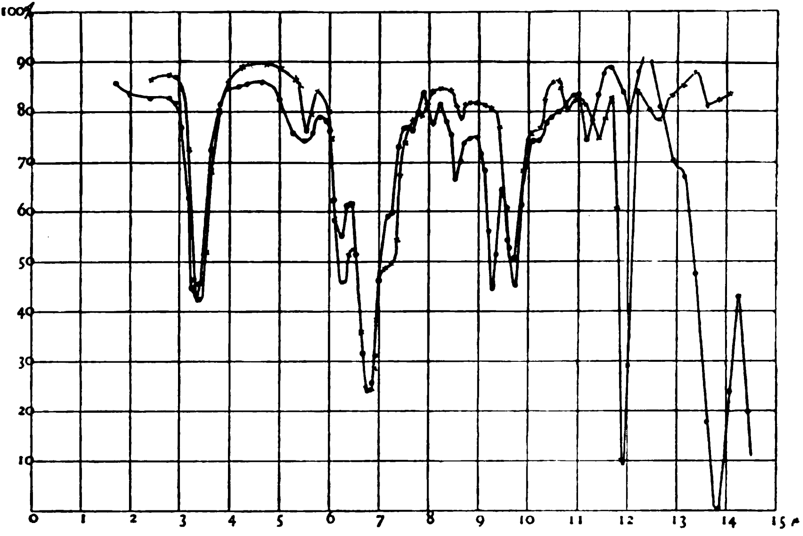


Fig. 13. Mesitylen $C_6C_3(CH_3)_3$ xxxx. Toluol C_6H_5-CH_3. $t = 0{,}01$ mm.

Anisol, $C_6H_5 - O - CH_3$

$$
\begin{array}{ccc}
 & C - O - CH_3 & \\
 / & & \backslash\backslash \\
HC & & CH \\
\| & & | \\
HC & & CH \\
 \backslash & & // \\
 & C & \\
 & H &
\end{array}
$$

Im Spektrum dieser Verbindung erscheint das Maximum des Benzolspektrums von 3,25 μ nach 3,32 μ verschoben. Mit dem großen Spektrometer wurden in dem durchlässigen Gebiet zwischen 4 μ und 5 μ zahlreiche kleine Banden wahrgenommen, während sich die Bande bei 6,8 μ als doppelt erwies mit Maximis bei 6,65 μ und 6,86 μ. Das ganze Spektrum setzt sich aus tiefen schmalen Banden zusammen, ein Umstand, der an die von Abney und Festing gemachte Beobachtung

gemahnt, daß durch Sauerstoff Absorptionsbanden verschärft werden. Die starke Bande bei 6,22 μ, welche in der Kurve des Benzols nur als leichte Einsenkung erscheint, bestärkt die an anderer Stelle dieser Arbeit erwähnte Ansicht, daß viele scheinbar neue Banden in Wirklichkeit nicht neu sind, daß sie vielmehr auf einer Bedingung im Molekül beruhen, der zufolge das Ion in seiner ursprünglichen Schwingung weniger stark durch sein Nachbarion gedämpft wird. Mit dem ursprünglichen Benzolspektrum verglichen erscheint das Spektrum gänzlich verändert.

Ortho-, Meta- und Paraxylol, $C_6H_4(CH_3)_2$.

```
     C — CH3               C — CH3               C — CH3
    /  \\                 /  \\                 /  \\
  HC     C — CH3        HC     CH             HC     CH
  ||     |              ||     |              ||     |
  HC     CH             HC     C — CH3        HC     HC
    \\  //                \\  //                \\  //
      C                     C                     C — CH3
      H                     H
   . Ortho-               Meta-                 Para-
```

(siehe Figur 14).

Die drei isomeren Xylole bieten ein Beispiel, um die Struktur sowie die Frage nach der Bindung im Molekül zu untersuchen. Gerade wie Pauer[1]) für das ultraviolette Gebiet gefunden hat, ist auch das ultrarote Spektrum kanneliert, d. h. die Banden treten in Gruppen auf mit ihrem Ursprung bei 3,4 μ, 6,7 μ, 9,6 μ und 13 μ. Das erste Maximum tritt bei den drei Verbindungen bei 3,38 μ auf. Sie haben große Ähnlichkeit bis 6 μ, von wo ab sie den Einfluß der Struktur zu zeigen beginnen. Bei 6,8 μ zeigen sich große Verschiedenheiten im Aussehen ihrer Kurven. Anscheinend ist bei der Orthoverbindung die Verschiebung am größten, während die Bande bei der Paraverbindung verdoppelt erscheint. Dieser Umstand ist am deutlichsten bei den mit dem großen Spektrometer erhaltenen Kurven zu sehen.

Die Maxima treten, nach wachsenden Wellenlängen geordnet, in folgender Reihenfolge auf:

bei 6,8 μ	*p*	*m*	*o*	(*p*)
bei 9 μ	(*m*) *p*	*m*	*o*	
bei 9,7 μ	*p*	*m*	*o*	
bei 13 μ	*p*	*m*	*o*	

[Para-, Meta-, Ortho-].

1) Pauer, a. a. O.

Anscheinend erleidet die **Ortho**verbindung, in welcher die CH_3-Gruppen im Benzolring am engsten beieinander liegen, die größte Verschiebung der Maxima. Nehmen wir das Gravitationszentrum der Maximagruppen nach den Ergebnissen von Pauer[1]) im Ultraviolett an, so ist die Verschiebung der langen Wellen gerade umgekehrt, nämlich: *o*, *m*, *p*. Indessen dürfen wir in die Lagenbestimmung der Gravitationszentren nach dieser Methode kein großes Vertrauen setzen. Beim Kumol, woselbst die CH_3-Gruppe durch eine CH-Gruppe an den Benzolring gebunden ist, liegt die Bande bei 13,4 μ, während sie beim Orthoxylol bei 13,6 μ liegt. Mit dem großen Spektrometer ist eine Andeutung der Bande bei 3,25 μ in der Kurve für Orthoxylol nachweisbar, während die Bande bei 6,2 μ und 6,3 μ doppelt ist, gerade wie die Bande bei 6,81 μ, die das Mittel zweier Banden bei 6,75 μ und 6,86 μ ist. Dies dürfte darauf hindeuten, daß die Schwingung des Benzolkernes nicht vernichtet worden ist. Das Spektrum der **Para**verbindung ist bei 6 μ noch komplizierter, denn es zeigt noch ein weiteres Maximum bei 6,55 μ. Diese drei Verbindungen liefern den besten Beweis für eine Resonanzwirkung kleiner elektrisch geladener Teilchen. Bei der **Ortho**verbindung, in welcher die beiden CH_3-Gruppen

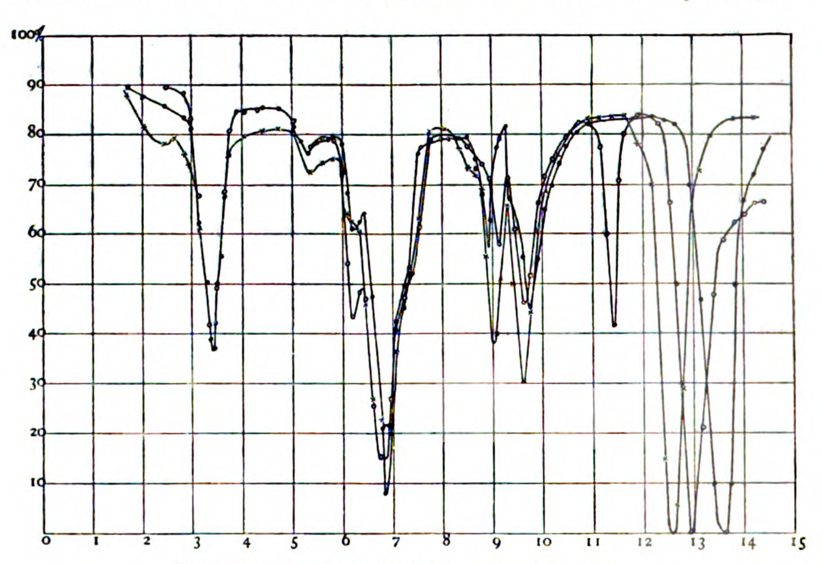
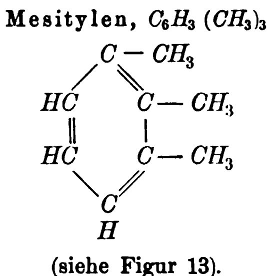


Fig. 14. Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$. $t = 0{,}01$ mm.
Ortho .... Meta 000000. Para xxxxxx.

1) Pauer, a. a. O.

am nächsten beieinander liegen, liegen die großen Absorptionsbanden am weitesten nach der Seite der großen Wellenlängen hin, während bei der Paraverbindung, wo die CH_3-Gruppen am weitesten voneinander getrennt sind, die großen Banden am weitesten nach der Seite der kurzen Wellenlängen hin liegen; bei der Metaverbindung haben die Banden eine mittlere Lage. Diese Tatsache stimmt durchaus zu der Auffassung, daß die Absorption auf einer Resonanz kleiner geladener Teilchen beruht, deren Kapazität, und sonach auch deren Periode, von ihrer Nähe zu gleichartig geladenen Teilchen abhängt. Je langsamer darnach die Periode, um so weiter wird somit die Absorptionsbande nach der Seite der größeren Wellenlängen hin verschoben.

Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$



(siehe Figur 13).

Durch Einführung dreier CH_3-Gruppen wird die Bande bei 3,25 μ gänzlich von der bei 3,4 μ verwischt. Das Gebiet zwischen 6,18 μ und 6,3 μ ist ähnlich wie bei den anderen Methylderivaten. Im großen und ganzen ist die Kurve der des Toluols sehr ähnlich, außer bei 5,5 μ und abgesehen von der neuen Bande bei 11,95 μ. Aus der Asymmetrie der Kurve ergeben sich Andeutungen der Benzolbande von 3,25 μ. Alle diese Methylderivate sind sehr durchlässig. Der Trog für Benzol war 16 mal so dick, so daß eine Vergleichung der Gesamtabsorption nicht möglich ist. Nach Magini[1]) nimmt die Absorption isomerer Verbindungen im Ultraviolett in der Reihenfolge Meta-, Ortho-, Para- zu. Die vorliegenden Kurven zeigen dies nicht, abgesehen von einer etwaigen Andeutung bei 4 μ. Mesitylen ist isomer mit Kumol. Ihre Absorptionsspektren sind gänzlich verschieden.

Benzonitril, $C_6H_5 - CN$

(siehe Figur 15).

Die Substitution einer CN-Gruppe an Stelle eines H-Atoms im Benzol hat die Entstehung eines Absorptionsspektrums von ungewöhn-

1) Magini, a. a. O.

lichem Charakter zur Folge. Die Durchlässigkeit des Benzonitrils beträgt in der ganzen Ausdehnung des Spektrums im allgemeinen ungefähr 80 v. H.

Es treten keine tiefen Absorptionsbanden auf, mit Ausnahme einer von 80 v. H. bei 13,25 μ.

Die Schwingungen des Benzolkerns bei 3,25 μ, 6,25 μ und 6,75 μ sind nicht vernichtet worden.

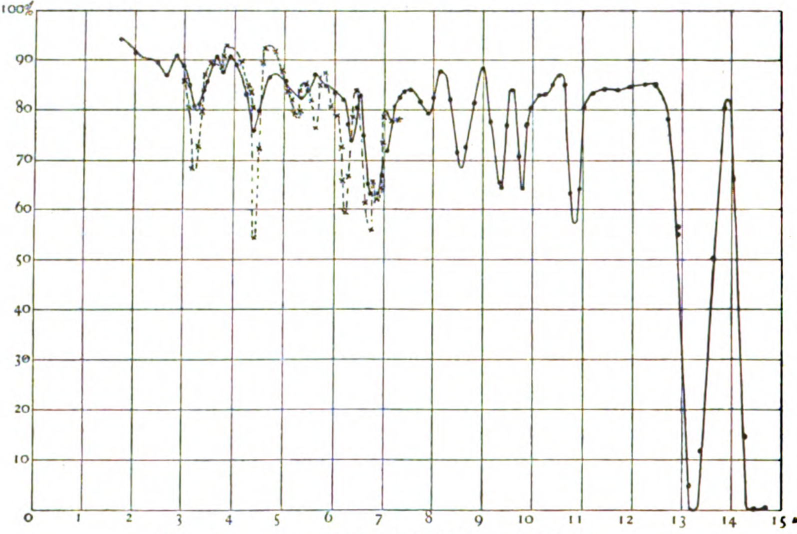


Fig. 15. Benzonitril C_6H_5CN. $t = 0{,}01$ mm.
Großes Spektrometer xxxx.

Amido- und Nitroderivate des Benzols.

Anilin, $C_6H_5NH_2$

(siehe Figur 16).

Diese Verbindung unterscheidet sich vom Toluol dadurch, daß bei ihr statt der CH_3-Gruppe eine NH_2-Gruppe an den Benzolkern gebunden ist. Ich habe diese Verbindung eigens in der Absicht gewählt, um den Einfluß der Substitution einer NH_2-Gruppe für ein H-Atom im Benzolring mit dem der Substitution einer CH_3-Gruppe zu vergleichen.

Das Resultat ist eine ausgesprochene Veränderung in der Gegend von 3 μ. Die NH_2-Gruppe hat den größeren Einfluß; wenigstens vermag sie, die Bande bei 2,98 μ hervorzubringen, die sich bei NH_3 findet und unterschieden ist von der Bande des Benzols bei 3,25 μ,

während die CH_3-Gruppe nur eine Verschiebung des Benzolmaximums nach 3,32 μ zuwege gebracht hat, also nach einer Mittellage zwischen der Benzolbande bei 3,25 μ und der bei den CH_3-Verbindungen gefundenen Bande bei 3,43 μ. Das mag indessen von der tatsächlichen Breite der Linien abhängen. Im letzteren Falle würde anscheinend die CH_3-Gruppe den größeren Einfluß ausüben. Bei 6,1 μ war das große Spektrometer nicht imstande, die Bande aufzulösen; es ist daher schwer zu sagen, ob die Benzolbande bei 6,25 μ tatsächlich eine Verschiebung erlitten hat, oder ob sie, wie die bei 3,2 μ, doppelt ist. Diese anscheinende Verschiebung ist nach der Seite der kürzeren Wellenlängen hin gerichtet, gerade wie dies auch Krüß[1]) bei Stickstoffverbindungen beobachtet hat. Indessen bleibt im vorliegenden Falle die Bande des ursprünglichen Benzolkernes **ruhig bestehen** neben einer **neuen Bande** auf der Seite der kürzeren Wellenlängen. Es wird interessant sein, zu erfahren, ob Krüß tatsächlich eine Verschiebung in der Richtung nach kürzeren Wellen hin gefunden hat, oder ob bei seinen Nitro-Indigo-Lösungen die ursprüngliche Indigobande bei dem Lösungsprozeß des Indigos verschwunden ist. Im ganzen betrachtet, ist das Spektrum des Benzol-

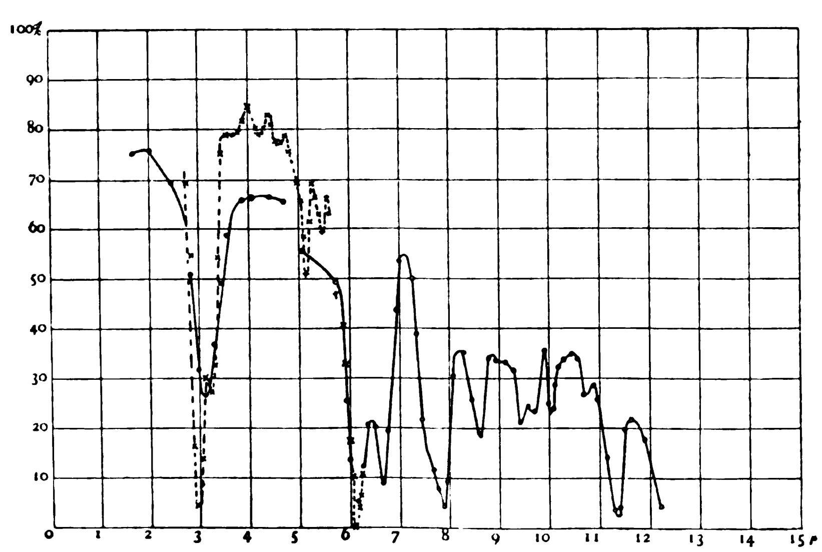


Fig. 16. Anilin $C_6H_5NH_2$. $t = 0{,}01$ mm.
Großes Spektrometer xxxx.

1) Krüß, a. a. O.

kernes, mit Ausnahme der Bande bei 3,25 μ, durch die Einführung der NH_2-Gruppe ernstlich gestört worden. Vergleichen wir das Spektrum des Anilins mit dem des mit ihm isomeren Picolins, so finden wir nur wenige gemeinsame Banden, außer bei 2,92 μ. Die Beobachtungen wurden an frisch destilliertem Anilin ausgeführt.

Methylanilin, $C_6H_5NH(CH_3)$

```
          H
          C
        /   \\
     HC       CH
     ||        |
     HC        C — N < H
        \\   //         CH3
          C
          H
```

(siehe Figur 17).

Durch die Einführung der Methylgruppe in das Anilin wird die Intensität der Bande bei 2,97 μ vermindert, während die Benzolbande bei 3,25 μ durch die bei 3,4 μ fast ganz verwischt wird. Diese Verbindung ist weit durchlässiger, so daß zwei starke Banden bei 13,3 μ und 14,5 μ festgelegt werden konnten. Eine Anilinschicht von derselben Dicke wird bei 12 μ undurchlässig. Diese Verbindung hat gewisse Banden mit dem Anilin gemeinsam. Das große Spektrometer zeigt die Anilinbande von 6,1 μ nach 6,2 μ verschoben, während bei 6,95 μ eine neue Bande auftritt.

Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$

```
          H
          C
        /   \\
     HC       CH
     ||        |
     HC        C — N < CH3
        \\   //         CH3
          C
          H
```

(siehe Figur 17).

Wie bei der eben besprochenen Verbindung, werden auch hier die Banden bei 2,98 μ und bei 3,25 μ durch die CH_3-Bande bei 3,43 μ fast verwischt. Eine neue Bande findet sich bei 10,58 μ; dagegen sind die starken Banden bei 13,35 μ und 14,5 μ dem Dimethylanilin und dem Methylanilin gemeinsam. Im ganzen sind die Abkömmlinge durch

die Einführung von CH_3-Gruppen durchlässiger geworden als das Anilin. Eine tatsächliche Verschiebung der Maxima kann nicht beobachtet werden.

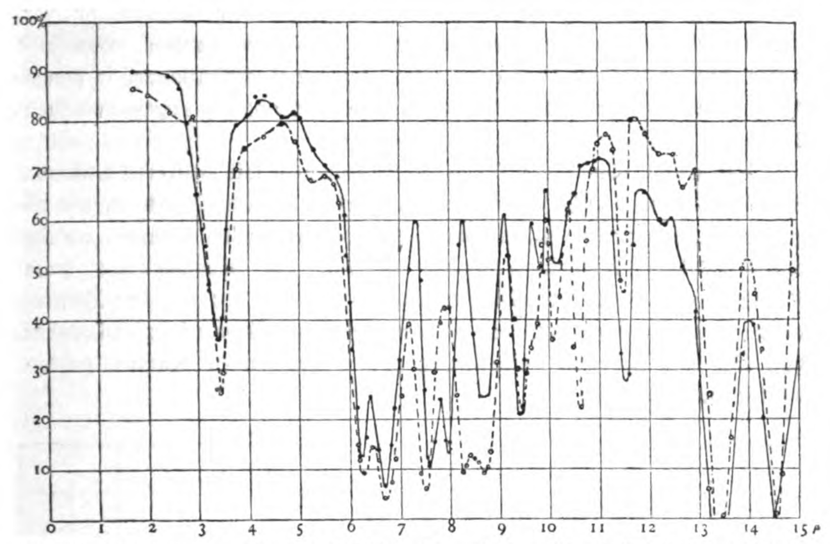


Fig. 17. Methyl-Anilin $C_6H_5NH(CH_3)$. Dimethyl-Anilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ 00000. $t = 0{,}01$ mm.

Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$

(siehe Figur 18).

Xylidin ist eine ausgezeichnete Verbindung für das Studium des Einflusses der gleichzeitigen Anwesenheit von NH_2 und CH_3. Ein ähnliches Beispiel hatten wir bei Phenylsenföl bemerkt, woselbst die charakteristische Schwingung der Senföle bei 4,28 μ sich der des Benzolkerns bei 3,25 μ, (6,25 μ) und 6,75 μ überlagerte. Die Bande bei 6,1 μ findet sich in NH_2-haltigen Verbindungen.

Das große Spektrometer löst die Bande bei 3 μ in zwei Maxima auf, welche bei 2,96 μ und 3,42 μ liegen. Wir bemerken, daß bei geringerer Dispersion die Bande bei 2,95 μ nicht völlig aufgelöst wird. Hier sind die NH_2- und CH_3-Gruppen genügend stark, um die Benzolbande bei 3,35 μ auszulöschen, und wir sehen die Banden bei 2,96 μ und 3,43 μ in ihrer vollen Stärke auftreten, gerade wie beim Ammoniak und bei den Petroleumdestillaten. Mehrere Maxima, beispielsweise die bei 8,6 μ und 11,5 μ gelegenen, hat diese Verbindung mit

den einfacheren Methylanilinen gemeinsam. Wie bei den meisten untersuchten Verbindungen fehlen in dem Gebiet von 4 μ bis 6 μ starke Absorptionsbanden.

Diese Verbindung hatte sich zersetzt und war unmittelbar vor dem Gebrauch zwischen 214^0 und 217^0 destilliert worden. Gewöhnliches Xylidin enthält fünf oder sechs isomere Modifikationen, in denen diese Verbindung vorkommen kann. Ihre Siedepunkte liegen zwischen 212^0 und 226^0.

Betrachtet man diese Verbindung zusammen mit mehreren anderen, welche NH_2 oder NCS enthalten, so gewinnt es den Anschein, als ob gewisse Elementgruppen bestimmte Absorptionsbanden besäßen, welche durch stärkere Banden verwischt werden, wie beispielsweise beim Thiophen und Pyrrol die Banden bei 2,95 μ und 3,2 μ. Die Erörterung dieses Punktes muß für später zurückgestellt werden; es ist aber gut, ihn sich bei der Betrachtung der verschiedenen Kurven gegenwärtig zu halten.

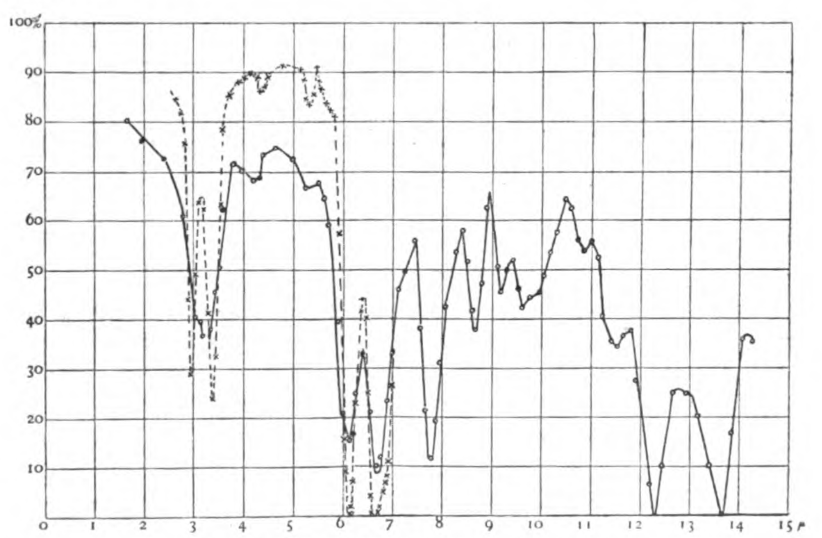


Fig. 18. Xylidin $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$. $t = 0{,}01$ mm.
Großes Spektrometer xxxx.

o-Toluidin, $C_6\,H_4\,(CH_3)(NH_2)$.

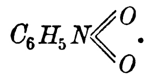
Vom chemischen Standpunkte betrachtet ist diese Verbindung den Anilinverbindungen homolog. Die Absorptionskurven zeigen auch

diese Tatsache. Durch die Einführung der CH_3- und der NH_2-Gruppe sind die Benzolbanden, mit Ausnahme derer bei 6,75 μ und 11,8 μ, fast ganz verwischt worden.

Die Kurve dieser Verbindung ist der des Xylidins, $C_6H_3(CH_3)_2(NH_2)$ sehr ähnlich, wie dies auch zu erwarten ist. Zu beachten ist die breite Bande bei 3 μ, weil sie, wie beim Xylidin, nicht aufgelöst ist. Es sind indessen die Banden bei 2,96 μ und bei 3,43 μ sichtbar, ebenso die Bande bei 6,85 μ. Die bei NH_2-haltigen Verbindungen zu findende Bande von 6,1 μ ist bei dieser Verbindung nach 6,15 μ verschoben. Die Bande bei 8,8 μ begegnet uns beim Pyrrol. Im allgemeinen zeigt die Kurve Banden, welche dem CH_3, dem NH_2 und dem C_6H_6 angehören. Diese Probe war unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert worden. Die Para-Modifikation ist fest und wurde nicht untersucht.

Nitro-Derivate.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.



(siehe Figur 19).

Diese Verbindung habe ich deshalb untersucht, weil aus refraktometrischen Untersuchungen von Loewenherz[1]) hervorgeht, daß die Nitrogruppe im Nitroäthan ($C_2H_5NO_2$) und im Nitrobenzol nicht dieselbe Struktur hat. In der letztgenannten Verbindung ist das N-Atom fünfwertig, während es in der erstgenannten dreiwertig ist.

Die Kurve zeigt die Benzolbanden bei 3,25 μ, 6,25 μ, 8,62 μ und 9,8 μ. In der Gegend von 6,75 μ sind die Benzolbanden ganz verwischt. In dieser Gegend haben CH_3NO_2 und $C_2H_5NO_2$ die Banden, welche für die Nitrite charakteristisch zu sein scheinen. Die Bande bei 9,05 μ entspricht einer ähnlichen Bande bei den beiden ebengenannten Verbindungen. Im ganzen ist das Spektrum durch zahlreiche tiefe und wohldefinierte Absorptionsbanden, besonders durch die bei 14,4 μ, ausgezeichnet. Durch die Einführung der NO_2-Gruppe ist das Benzolspektrum nicht wesentlich beeinflußt worden, aber daneben scheint keine von der NO_2-Gruppe herrührende charakteristische Schwingung aufzutreten, es sei denn die Bande bei 9,05 μ, die das

1) Loewenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 552, 1890.

vorliegende Spektrum mit allen Spektren der Verbindungen gemeinsam hat, welche NO_5-Gruppen enthalten.

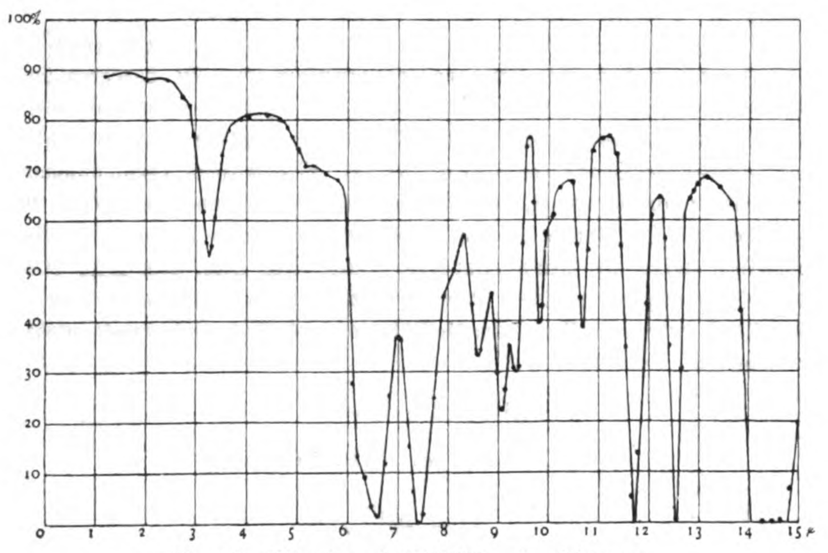


Fig. 19. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$. $t = 0{,}01$ mm.

Aldehyde.

Benzaldehyd, C_6H_5COH.

```
         H          O
       ╱   ⩵      ╱╱
   HC          C—C
   ‖           |    ╲
   HC          CH    H
      ╲     ╱╱
         C
         H
```

(siehe Figur 20).

In dieser Verbindung ist ein H-Atom des Benzolringes durch die Gruppe CHO ersetzt worden. Die Folge ist eine bemerkenswerte Veränderung in der Durchlässigkeitskurve, welche, was Tiefe und Schärfe der Absorptionsbanden anlangt, nur bei wenigen der untersuchten Substanzen ihresgleichen findet. Im Zusammenhang hiermit verdienen die photographischen Untersuchungen von Abney und Festing[1]) Beachtung. Abney und Festing fanden nämlich, daß

1) Abney und Festing, Phil. Trans. **172**, 887, 1882.

O, wenn es mit *H* zusammen in einem Radikal gebunden ist, zur Folge hat, daß das Spektrum ein Linienspektrum und kein Bandenspektrum wird, und daß in diesem Spektrum die Linien besser begrenzt sind, als wenn *O* loser gebunden ist. Beim Benzaldehyd beträgt die allgemeine Durchlässigkeit etwa 70 v. H. mit einer plötzlichen Abnahme bis fast auf Null in vielen Punkten, wie beispielsweise bei 12,1 μ. Die Untersuchungen, in deren Verlauf 110 Ablesungen gemacht wurden, erstrecken sich bis 16 μ; darüber hinauszugehen, war wegen der Absorption des Steinsalzes nicht möglich. Die so vielfach bemerkte Bande bei 5,84 μ ist sehr stark hervortretend.

Der Umstand, daß das *O*-Atom mit dem *C*-Atom verbunden ist und keine *OH*-Gruppe bildet, verdient Beachtung im Hinblick auf die Frage nach der Durchlässigkeit einer Verbindung, welche dieses Radikal enthält, sowie auf die Frage, ob die *OH*-Gruppe einen bestimmten Einfluß auf die Entstehung gewisser Absorptionsbanden besitzt.

Bei der Untersuchung mit dem großen Spektrometer erwiesen sich die Gebiete bei 3 μ und 6 μ als zusammengesetzt. Die Benzolbanden bei 3,25 μ und 6,25 μ sind kräftig ausgebildet, während die Bande bei 6,75 μ durch die bei 6,9 μ neu auftretende verwischt wird, ein Zeichen dafür, daß die ursprüngliche Schwingung des Benzols keine ernste Störung erlitten hat. Bei 3,35 μ tritt eine neue Bande auf.

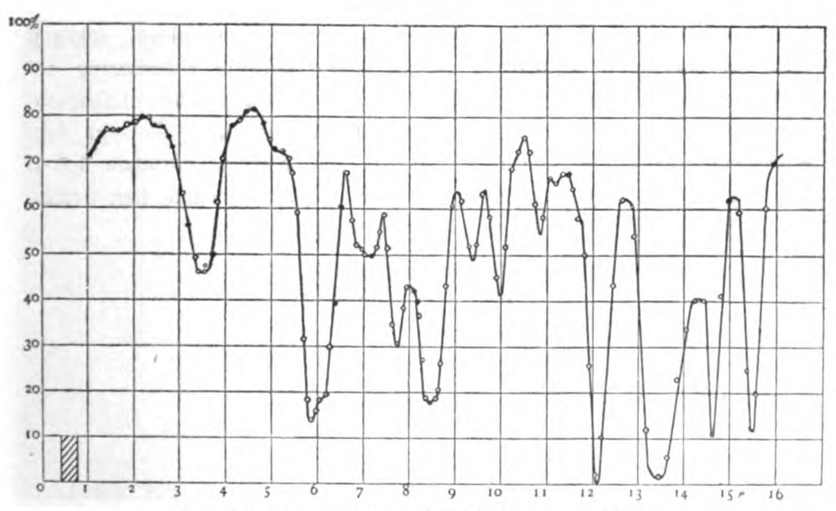


Fig. 20. Benzaldehyd C_6H_5CHO. $t = 0{,}06$ mm.

Terpene.

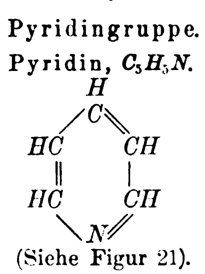
Diese ausgezeichnete Gruppe von Verbindungen ist interessant wegen der Art ihres Vorkommens und wegen ihrer außergewöhnlichen charakteristischen Eigenschaften. All diese Verbindungen haben einen angenehmen Geruch. Manche von ihnen sind optisch aktiv, und im ganzen genommen bietet das Studium dieser Gruppe viel Interesse. Vom chemischen Standpunkt betrachtet[1]), ist nur für einige wenige Terpene und Camphene die Konstitution mit Sicherheit festgestellt. Die „monozyklischen Terpene", z. B. Limonen, haben einen geschlossenen Ring von sechs Gliedern, während die Struktur der „komplexen Terpene", z. B. des Pinens, eine Verbindung zweier Ringe aufweist.

Im allgemeinen sind die Terpene für ultrarote Strahlung undurchlässiger als Benzol und die Sulfide. Die Absorptionsspektren sind für die Gruppe charakteristisch, gerade wie wir dies bei den Fettsäuren gefunden hatten. Die Kurven weisen bei allen untersuchten Verbindungen zahlreiche scharf umrissene Absorptionsbanden auf. Der Gegensatz zwischen diesen Kurven und denen der einfacheren Verbindungen, wie C_2H_5OH und CH_3J, ist bemerkenswert. Alle Kurven zeigen eine plötzliche Zunahme der Absorption im allgemeinen zwischen 7 μ und 12 μ. Diese ist besonders deutlich beim Eukalyptol, $C_{10}H_{18}O$.

Die große Absorptionsbande bei 3,43 μ ist bei den Terpenen zweifellos zusammengesetzt; dagegen sind die Benzolbanden verschwunden. Beim Pinen und Limonen tritt das Maximum bei 3,43 μ auf nebst einer leichten Einsenkung bei 3,78 μ, welche beim Limonen besonders ausgeprägt ist. Beim Venetianischen Terpentinöl dagegen tritt das Maximum bei 3,78 μ auf mit einer leichten Einsenkung bei 3,45 μ. Die Terpen-Verbindungen wurden im Chemischen Laboratorium der Universität mit großer Sorgfalt getrennt und als sehr rein angesehen. Die leichte Einsenkung in den Kurven zwischen 1,6 μ und 1,7 μ rührt wahrscheinlich von einer Absorptionsbande her, welche Puccianti sowie Donath bei 1,7 μ gefunden haben.

Pyridingruppe.

Pyridin, C_5H_5N.



(Siehe Figur 21).

1) A. Bernthsen, Organ. Chem., 542.

Die Gruppe der Pyridinverbindungen zeichnet sich durch ihre große Undurchlässigkeit aus. Eine Schicht von 0,19 mm Dicke wird bei 6 μ völlig undurchlässig. Die Durchlässigkeit umfaßt zwei Stufen, deren erste bei 6 μ endet, während sich die zweite bis 13 μ erstreckt, wo die dicken Schichten vollkommen undurchsichtig sind. Bekanntlich[1]) hat Stickstoff einen großen Einfluß auf die Diathermanität gewisser Verbindungen. Aus der vorliegenden Untersuchung wird ersichtlich, wo dieser Einfluß am größten ist. Die dünnen Schichten erscheinen völlig durchlässig. Das kommt daher, daß die ungewöhnlich zahlreichen scharfen Banden bei dickeren Schichten anfangen übereinander zu greifen, und daß infolgedessen die Gesamtabsorption schneller zunimmt, als es das Gesetz der Änderung der Absorption mit der Schichtdicke verlangt. Ångström[2]) kam zu dem Schlusse, daß dies von dem Umstande herrühre, daß die Banden zusammengesetzte Liniengruppen sind, welche durch das Prisma nicht dispergiert werden. Wir haben hier einen praktischen Beweis für die Gültigkeit seiner Schlußfolgerungen.

Pyridin hat mit Benzol die Banden bei 3,25 μ, 6,25 μ, 6,75 μ, sowie mehrere andere gemeinsam. Außerdem besitzt es die Bande bei

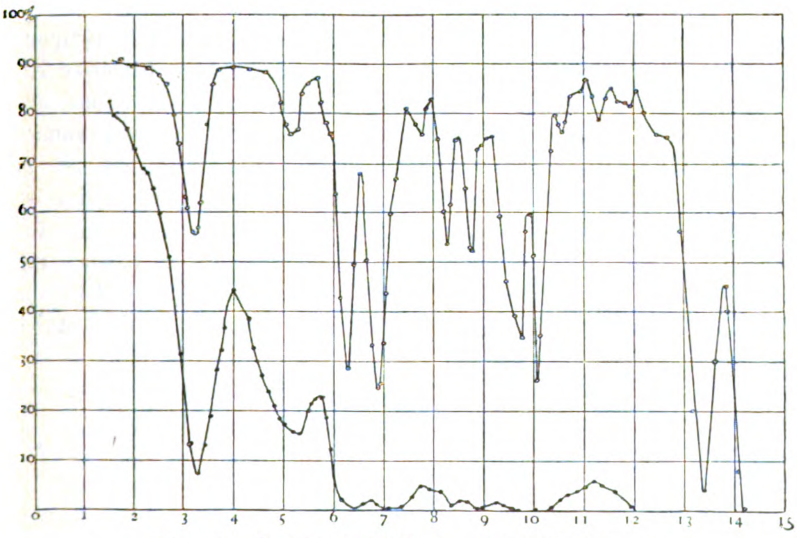


Fig. 21. Pyridin C_5H_5N. $t = 0{,}19$ und 0,01 mm.

1) Ch. Friedel, a. a. O.

2) Kn. Ångström, a. a. O.

2,95 μ, die wir beim Ammoniak und den Stickstoffverbindungen gefunden hatten. Das große Spektrometer löste mehrere Linien bei 6,75 μ auf, wie sich in der Kurve zeigte.

Alpha-Picolin, C_5H_4N (CH_3).

```
        H
        C
       / \\
    HC     CH
    ||     |
    HC     C—CH3
       \  //
        N
```

(siehe Figur 22.)

Diese Verbindung unterscheidet sich vom Pyridin dadurch, daß sie eine CH_3-Gruppe enthält. Sie ist mit Anilin isomer und liefert ein vorzügliches Beispiel für den Einfluß der Struktur wie für den Einfluß einer CH_3-Gruppe auf die Absorption. Ihr Spektrum ist von dem des Pyridins gänzlich verschieden. Die Bande bei 2,92 μ ist viel tiefer. Die nächste Bande, bei 3,35 μ, liegt in der Mitte zwischen der Bande des Benzols bei 3,25 μ und der Bande der an CH_3-Gruppen besonders reichen Verbindungen bei 3,43 μ. Betrachten wir diese Erscheinung im Zusammenhang mit den Tatsachen, die wir aus den Spektren des Mesitylens, des Toluols[1]) und der Xylole gewonnen haben, sowie mit dem Umstande, daß die Bande asymmetrisch ist, so scheint es, daß die Bande des Benzols bei 3,25 μ noch vorhanden ist, daß sie aber wegen der unzureichenden Dispersion nicht in die Erscheinung tritt. Die Verbindung hat mehrere andere Banden mit Benzol und Pyridin gemeinsam. Eine ungewöhnlich große Zahl von Banden hat sie mit dem Toluol gemeinsam, von dem sie sich durch ein N-Atom mehr unterscheidet.

Bei Untersuchung mit dem großen Spektrometer treten die kleinen Banden, wie beispielsweise die bei 2,92 μ, sehr deutlich hervor. Bemerkenswert ist die Bande bei 6,86 μ, weil sie bei vielen CH_3-Verbindungen zu finden ist.

---

1) N. Hartley (siehe Kayser, Handb. der Spektr. **3**, 172) macht auf den Umstand aufmerksam, daß die Spektren von Toluol und von Picolin einander ähnlich sind, daß aber die für das Homologon des Benzols charakteristischen scharfen Banden fehlen. Dieser Umstand ist im Ultrarot nicht so scharf ausgeprägt.

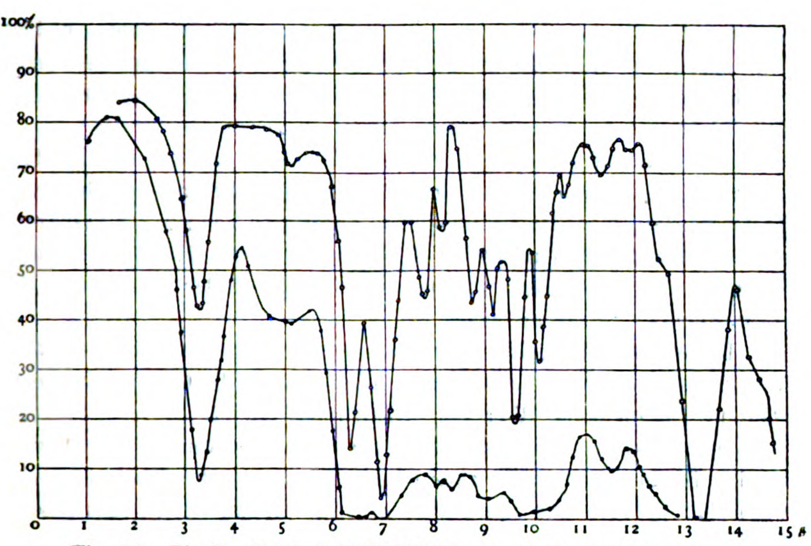
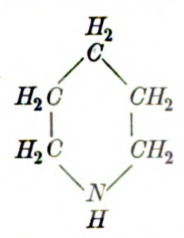


Fig. 22. Picolin (Alpha) $C_5H_4N(CH_3)$. $t = 0{,}16$ und 0,01 mm.

Piperidin, $C_5H_{11}N$.



(siehe Figur 23.)

Piperidin bietet besonderes Interesse wegen seines Ringes von CH_2-Gruppen und seiner NH-Gruppe. Die Petroleumdestillate sind Ringe oder Ketten von CH_2-Gruppen. Wir würden also erwarten, eine gewisse Verwandtschaft zwischen den Absorptionsbanden zu finden. Es besteht indessen keine derartige Beziehung, abgesehen von der Bande bei 13,7 μ, wo sich wieder der Einfluß der Bindung sowie der Einfluß der Gegenwart gewisser Atomgruppen wie NH geltend macht. Das Piperidinspektrum ist dem des Pyridins unähnlich, mit Ausnahme der Banden bei 6,95 μ und bei 9,55 μ, sowie der Bande bei 3,0 μ, welch letztere ein wenig nach der Seite der größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die Bande bei 3,5 μ ist auffällig, da sie sich beim Paraldehyd findet. Da die NH-Gruppe im Pyrrol

vorkommt, sollte man erwarten, Ähnlichkeiten zu finden, wenn anders eine spezifische Atomgruppe Absorption veranlaßt. Die einzige Bande, welche beiden gemeinsam zu sein scheint, ist die bei 2,95 μ, und diese fällt nicht mit der des Piperidins bei 3,0 μ zusammen.

Diese drei Verbindungen waren frisch und farblos, ein Zeichen dafür, daß sie sich nicht zersetzt hatten. Sie wurden vor dem Gebrauch nochmals destilliert. Da zwischen den Absorptionsbanden der Präparate aus der Sammlung und denen der Präparate von Kahlbaum kein Unterschied war, so kann augenscheinlich kein großer Unterschied in ihrer Reinheit bestanden haben.

Diese Verbindung ist für die vorliegende Arbeit von der größten Wichtigkeit, weil sie aus einem Ring von CH_2-Gruppen besteht, während Benzol einen Ring von CH-Gruppen bildet.

Des weiteren sind die C-Atome im Piperidinring durch eine einzige Bindung verkettet, während im Benzolring die Bindungen abwechselnd doppelt und einfach sind. Auf Grund dieses Umstandes dürften wir also schließen, daß die Verschiedenheit in ihren Spektren einzig und allein in der Art der Bindung der Atome ihren Grund hat. Dieser Schluß ist aber nicht zulässig, denn dann müßten wir auch erwarten, beim Pyrrol, welches ein Ring aus vier CH-Gruppen und einer NH-Gruppe ist, dem Benzol gemeinsame Banden zu finden. Es

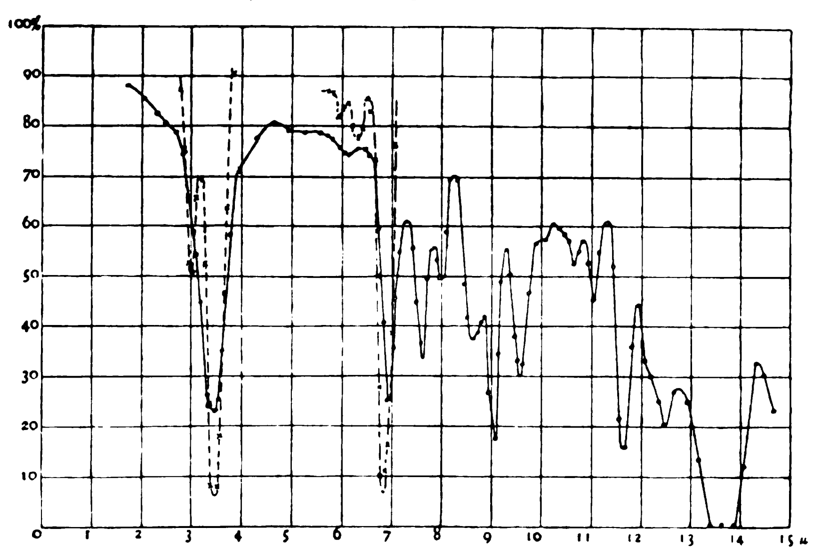
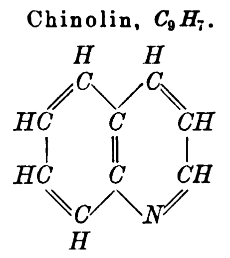


Fig. 23. Piperidin $C_5H_{11}N$. $t = 0{,}01$ und 0,04 mm.
Großes Spektrometer xxxx. Kahlbaum 00000.

bestehen aber keine derartigen Banden. Es ist bereits erwähnt worden, daß bei dem aus CH_2-Gruppen bestehenden Piperidinring und dem gleichfalls aus CH_2-Gruppen bestehenden Methylenring der Petroleumdestillate keine gemeinsamen Banden auftreten. Diese Art der Überlegung schließt den Gedanken aus, daß nur die Bindungsweise der Atome die charakteristischen Banden hervorruft.

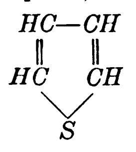
Chinolin, C_9H_7.



Die Chinolingruppe der Benzolderivate hat dieselben Eigenschaften wie die Pyridingruppe. Chinolin wird durch die Kondensation eines Pyridin- und eines Benzolkernes gebildet. Es sind aber keine engen Beziehungen zwischen ihnen zu finden, gerade wie bei den Terpenabkömmlingen. Daraus geht wiederum hervor, daß die Bindung der Atomgruppen in einem Molekül großen Einfluß auf die Absorptionsspektren besitzt. Chinolin ist, gerade wie die Pyridine, sehr undurchlässig. Die einzige Bande, welche es mit dem Benzol gemeinsam hat, ist die bei 3,25 μ.

Andere zyklische Verbindungen.

Thiophen, C_4H_4S.



(siehe Figur 24).

Beim Benzol und der außerordentlich großen Zahl seiner Abkömmlinge ist es durchaus wahrscheinlich, daß die sechs Kohlenstoffatome untereinander zu einer geschlossenen Kette oder einem Ringe verbunden sind. Die Frage, welche Arten von Ketten bestehen können, ist sehr eingehend untersucht worden. Es hat sich herausgestellt, daß geschlossene Kohlenstoffketten mit drei, vier, fünf oder sieben Kohlenstoffatomen gebildet werden können, und daß solche mit fünf oder sechs Atomen besonders leicht herzustellen sind.

Thiophen[1]) ist einer dieser Ringe mit fünf Kohlenstoffatomen, in welchem ein *C*-Atom durch ein *S*-Atom ersetzt worden ist. Seine Abkömmlinge haben dieselben Eigenschaften wie die Benzolderivate. Das Verhalten des Thiophens ist von dem des Benzols auffallend verschieden, abgesehen von der Bande bei 3,22 μ, welche nahe an der Benzolbande bei 3,2 μ liegt. Da in beiden Verbindungen der Ring aus *CH*-Gruppen besteht, so können wir einstweilen annehmen, daß die Bande bei 3,22 μ dieser Gruppe ihr Dasein verdankt. Dann suchen wir vergebens nach weiteren gemeinsamen Banden, und, falls es weitere auf *CH* beruhende Banden gibt, so sind sie mittels dieser Methode der Analyse nicht auffindbar.

Im ganzen ist das Spektrum des Thiophens von dem des Benzols durchaus verschieden. Das ist einigermaßen überraschend, weil diese beiden Verbindungen in ihren physikalischen Eigenschaften einander so ähnlich sind, daß sie leicht verwechselt werden. Bei früheren Erörterungen von Gruppen von Verbindungen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften haben wir stets gleichfalls Ähnlichkeiten zwischen ihren Absorptionsspektren beobachtet. Hier haben wir eine interessante Ausnahme, und diese liefert einen ebenso kräftigen Beweis für die An-

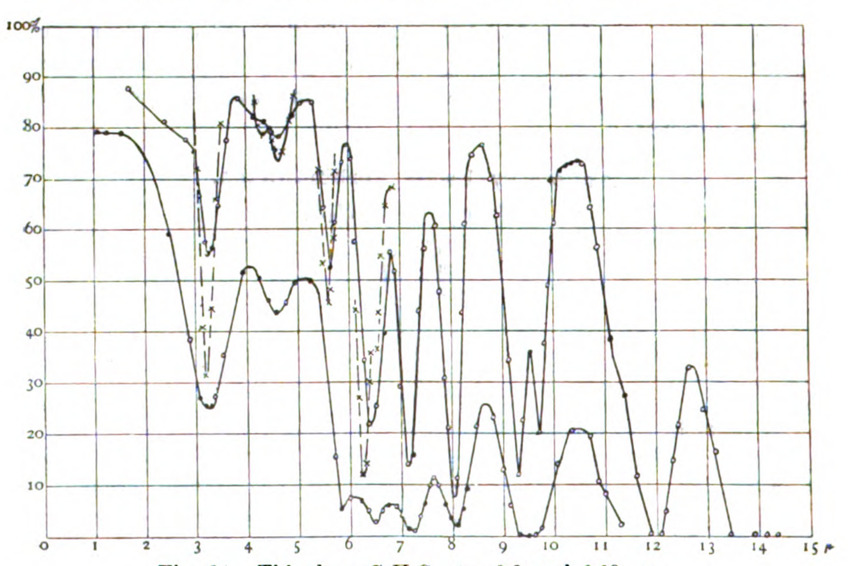


Fig. 24. Thiophen C_4H_4S. $t = 0{,}3$ und 0,08 mm.
Großes Spektrometer xxxx. Kahlbaum 0000.

1) Siehe A. Bernthsen, Organ. Chemie, S. 323.

sicht, daß die Bindung des Atoms im Molekül für das Absorptionsspektrum bestimmend ist, wie die Ergebnisse der Untersuchungen über die Senföle dafür, daß eine besondere Atomgruppe bestimmte Absorptionsbanden hervorbringt.

V. Allgemeine Diskussion der Spektren.

Einfluß der Struktur.

Will man den Einfluß kennen lernen, den eine Atomgruppe im Molekül auf die ultraroten Absorptionsspektren hat, so ist das der Logik gemäßeste Vorgehen, isomere Verbindungen zu untersuchen, um vollkommen festzustellen, daß das Phänomen ein intramolekulares ist, und alsdann zu versuchen, die besondere Atomgruppe zu bestimmen, welche vermutlich die Störung hervorruft. Wie bereits erwähnt, sind in vielen Fällen die Spektren isomerer Verbindungen sehr ähnlich, solange wir unsere Beobachtungen nicht weit ins Ultrarot hinein ausdehnen.[1] Die Gesamtheit der untersuchten Verbindungen ist so groß und so mannigfaltig, während die Veränderungen in den Spektren eines isomeren Paares so ausgeprägt sind, daß keine Unsicherheit darüber bestehen kann, daß die Struktur und nicht etwa Verunreinigungen die Ursache dieser Veränderungen bildet. Beim Anilin, $C_6H_5NH_2$, und dem ihm isomeren Picolin, $C_5H_4N(CH_3)$, ist der Einfluß der Struktur sehr deutlich. Die Benzolbande bei 3,25 μ, die beim Anilin zu finden ist, wird durch die Bande bei 3,35 μ beim Picolin gänzlich verwischt, während das Spektrum des Picolins nur eine einzige Bande, nämlich die bei 10 μ, mit dem des Anilins gemeinsam hat. Bei den Sulfocyanaten, $R—SCN$, und den Senfölen, $R—NCS$, ist der Einfluß der Struktur noch stärker ausgesprochen. Wie schon erwähnt, wird die kleine Bande der Sulfocyanate bei 4,68 μ durch die Bande der Senföle bei 4,78 μ völlig vernichtet. Wie die zwischen 3 μ und 3,4 μ auftretende Bande für die Kohlenwasserstoffe charakteristisch ist, so ist diese Bande charakteristisch für die Senföle. Unter allen untersuchten Verbindungen sind die Senföle die einzigen, welche eine gewaltige Bande im Gebiete der kürzeren Wellenlängen unterhalb 5 μ besitzen. Beim CS_2 tritt die erste starke Bande bei ungefähr 6,7 μ

---

1) Dies rührt zum Teil von dem Umstande her, daß die Kohlenwasserstoffe bis hinauf zu 3 μ keine großen Absorptionsbanden haben. Es wird daher niemand, der weiß, wie schwierig reine Chemikalien zu erhalten sind, durch die geringen Verschiedenheiten zwischen den Absorptionsspektren die Überzeugung gewinnen, daß sie von der Struktur herrühren.

auf, beim Methyljodid bei 11,35 μ, und beim Kohlenstofftetrachlorid bei 13 μ.

Als ich beim Allylsenföl, C_3H_5NCS, das große Spektrometer benutzte, fand es sich, daß diese Bande komplex war, und zwar herrschte Undurchlässigkeit von 4,5 μ bis 4,9 μ, und das Maximum lag ungefähr bei 4,8 μ. Phenylsenföl, C_6H_5NCS, ist noch interessanter, denn sein Spektrum enthält sowohl die Bande bei 3,25 μ als auch mehrere andere dem Benzol angehörige Banden und hat außerdem noch diese starke Bande der Senföle bei 4,8 μ, gerade, als ob das CH- und CS-Ion nebeneinander, aber voneinander unabhängig schwingen würden.

Die Spektren anderer Isomeren, wie Pinen und Limonen, $C_{10}H_{14}$, besitzen eine große Ähnlichkeit bis zu 10 μ, während die Spektren der Capronsäuren bis zu 6 μ identisch sind und bei 8 μ Verschiedenheiten zu zeigen beginnen. Wohl das deutlichste Beispiel für den Einfluß der Struktur bietet sich bei den aliphatischen oder kettenartig gebundenen Atomgruppen, wie Oktan, und den karbozyklischen oder Ring-Verbindungen, wie Benzol. Betrachten wir einfach die Anzahl der Atome im Molekül, so kann die Benzolreihe, C_nH_{2n-6}, mit den kettenförmigen Reihen, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2}, zusammen eingeordnet werden. Von der Tatsache ausgehend, daß bei den drei Gruppen der kettenförmigen Verbindungen, soweit sie untersucht worden sind, sämtliche ausgezeichneten Banden gemeinsam auftreten, würde man demnach erwarten, mindestens einige dieser Banden in den Spektren der Benzolreihe (C_nH_{2n-6}) auftreten zu sehen. Es tritt jedoch kein derartiges Zusammentreffen ein, und erst nach der Substitution von CH_3-Gruppen für H-Atome im Benzol finden wir Banden, beispielsweise bei 3,43 μ, die mit denen der kettenförmigen Verbindungen zusammenfallen. Würden wir also von organischer Chemie nichts wissen, so würde der hier sich darbietende Beweis genügen, um den Schluß zu rechtfertigen, daß wir es mit zwei streng unterschiedenen Klassen von Verbindungen zu tun haben.

Ein weiteres schlagendes Beispiel bietet das Piperidin, das einen aus CH_2-Gruppen und der NH-Gruppe gebildeten Ring besitzt, während die Petroleumdestillate eine Kette oder einen Ring aus CH_2-Gruppen besitzen. Es lassen sich keinerlei Beziehungen zwischen ihren Absorptionsspektren finden, wodurch wiederum der Einfluß der Bindung der Atome erwiesen wird.

Thymol und Carvacrol, Methyläther und Äthylalkohol, Eukalyptol und Terpineol, und die drei isomeren Xylole sind weitere Beispiele,

durch welche der ausgesprochene Einfluß der Anordnung des chemischen Atoms im Molekül auf das entstehende Absorptionsspektrum sehr deutlich illustriert wird. Bei den Xylolen treten die Banden gruppenweise auf, wie wir bei der Besprechung ihrer Kurven bemerkt haben, während die Lagerung der Maxima in jeder Gruppe anscheinend in der Reihenfolge Para-, Meta-, Ortho- nach zunehmender Wellenlänge erfolgt. Bei Thymol und Carvacrol beginnt der Unterschied in den Spektren sich bei 5 μ und 6 μ zu offenbaren, während zwischen 9 μ und 14 μ die Spektren durchaus verschiedene Anordnung zeigen. Bei Methyläther und Äthylalkohol finden wir die ausgeprägteste Verschiedenheit in der Lage der Absorptionsbanden, eine Verschiedenheit, die in der ganzen Ausdehnung des Spektrums bemerkbar ist.

Im ganzen werden durch die vorliegenden Untersuchungen die Schlußfolgerungen von Julius[1]) über den Einfluß der Struktur auf die Absorptionsspektren gestützt.

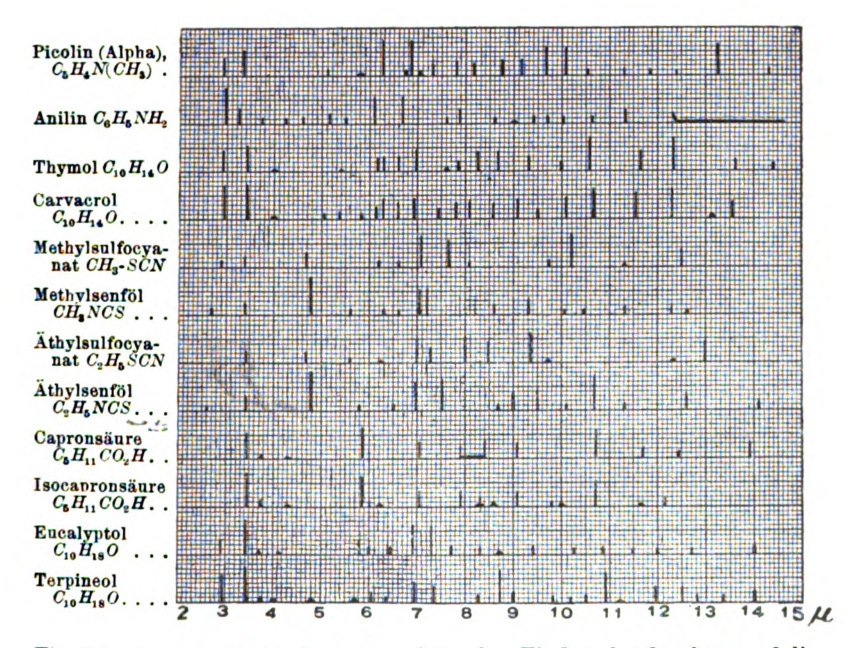


Fig. 25. Isomere Verbindungen, welche den Einfluß der Struktur auf die Absorption veranschaulichen. Die Höhe der Linien entspricht der Tiefe der Banden.

---

1) W. H. Julius, a. a. O.

Einfluß des Molekulargewichts.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stimmen mit den von Krüß[1]) gewonnenen insofern überein, als die Annahme zulässig erscheint, daß das Auftreten einer bestimmten ausgezeichneten Bande an einer abweichenden Stelle tatsächlich eine Verschiebung darstellt. Die Benzolderivate bieten hierfür die bemerkenswertesten Beispiele. Das Maximum tritt beim Benzol, C_6H_6, bei 3,25 μ auf und ist beim Toluol, $C_6H_5CH_3$ nach 3,3 μ, bei den Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$ nach 3,38 μ, und beim Mesitylen, $C_6H_3(CH_2)_3$ nach 3,4 μ verschoben. Mit anderen Worten: durch Substitution dreier CH_3-Gruppen für je ein H-Atom erhalten wir eine Verschiebung des Maximums von 3,25 μ nach 3,4 μ. Von allen untersuchten Verbindungen, mit Ausnahme der Gase, haben wir hier das einzige Beispiel, bei welchem eine derartige vermutete Verschiebung wirklich eintritt. Was eine Verschiebung in der Richtung nach den kürzeren Wellenlängen hin angeht, so sind, wie dies auch Krüß gefunden hat, gewisse Stickstoff enthaltende Abkömmlinge des Benzols besonders ausgezeichnet. Beim Anilin, $C_6H_5NH_2$, finden wir die Benzolbande nahezu ausgelöscht und das Minimum, gerade wie beim Ammoniak, nach 2,97 μ verschoben, während wir beim Picolin die Ammoniakbande bei 2,92 μ und eine zweite Bande bei 3,35 μ haben. Es ist zu beachten, daß bei den Xylolen und beim Pyridin die Benzolbande bei 3,25 μ nicht vollständig ausgelöscht ist, gerade als ob wir hier zwei resonierende Ionen hätten, nämlich Benzol und CH_3, welche nebeneinander schwingen. Beim Xylidin und bei den Senfölen zeigt sich diese Erscheinung noch deutlicher.

Beim Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, mit einer NH_2-Gruppe und zwei CH_3-Gruppen haben wir die Bande bei 2,95 μ, die sich beim Ammoniak findet, und die Bande bei 3,43 μ, welche bei den vorwiegend CH_3-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu finden ist. Die Strukturformel des Anilins deutet an, daß in dem ursprünglichen Benzolring ein H-Atom durch eine NH_2-Gruppe ersetzt worden ist; beim Picolin hingegen haben wir den doppelten Benzolring mit einem N-Atom und einer CH_3-Gruppe. Die Absorptionsspektren stützen die Theorie: im Spektrum des Anilins haben wir nämlich die ursprüngliche Benzolbande bei 3,25 μ und die NH_2-Bande, die wir bei Ammoniak, Xylidin usw. gefunden haben; beim Picolin dagegen sehen wir die Benzolbande ausgelöscht und dafür die CH_2-Bande auftreten. Die letztgenannte Bande tritt bei 3,35 μ auf, in der Mitte zwischen 3,25 μ und 3,43 μ,

1) G. Krüß, a. a. O.

statt bei 3,43 μ. Dürfen wir nun sagen, daß eine tatsächliche Verschiebung der Bande bei 3,25 μ bei den Xylolen vorliegt? Wir müssen uns gegenwärtig halten, daß wir über eine komplexe Bande integrieren, welche wir bei gewöhnlicher Dispersion mit einem Bolometer oder einem Radiometer nicht auflösen können. Wenn wir daher das Maximum beim Anisol nach 3,3 μ und beim Mesitylen nach 3,4 μ verschoben finden, und beim Anilin usw. die einzelnen Banden finden, so ist es schwer, zu entscheiden, ob wir es mit einer wirklichen Verschiebung zu tun haben, oder ob wir nur die Lage des Schwerpunktes der verschiedenen Banden bestimmt haben. Ein vorzügliches Beispiel dieser Art ist das Thymol, das bei 44^0 schmilzt. Die feste Schicht liefert eine tiefe Bande bei 3,2 μ. In geschmolzenem Zustande war die Schicht besser homogen, und es fanden sich zwei Banden, bei 2,92 μ und 3,42 μ, statt an der mittleren Stelle bei 3,2 μ. Andere Beispiele habe ich beobachtet, wenn die untersuchte Schichtdicke zu groß war.

In Anbetracht der Tatsache, daß wir eine so auffallende Ähnlichkeit zwischen den hier mitgeteilten Erscheinungen und den von Krüß beobachteten zu verzeichnen haben, erscheint es überaus wünschenswert, eine spektrophotometrische Untersuchung verdünnter Lösungen, etwa von Indigo und von Methyl- und Nitro-Indigo in Chloroform, auszuführen, um zu sehen, ob nur eine Bande vorhanden ist, oder ob ihrer zwei auftreten, nämlich die ursprüngliche Bande, welche dem Indigo-Ion zukommt und bei der Verdünnung verschwindet[1]), und eine zweite, welche ihren Grund in der Methyl- oder Nitro-Ionengruppe hat, gerade so wie wir in der vorliegenden Arbeit beim Anilin die ursprüngliche Benzolbande bei 3,25 μ und eine zweite bei 2,97 μ gefunden haben. Wie schon erwähnt, ist bislang noch nicht nachgewiesen worden, daß die selektive Absorption eines in Lösung befindlichen festen Körpers und die intramolekulare Absorption des Lösungsmittels in enger Beziehung zueinander stehen, indessen würde die Frage durch eine in dem eben angedeuteten Sinne durchzuführende photometrische Untersuchung ihrer Lösung näher geführt werden.

1) Seit der Niederschrift dieser Arbeit habe ich durch die Liebenswürdigkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Proben von Methyl-, Brom- und Dibrom-Indigo zugesandt erhalten. Mit diesen Proben habe ich eine vorläufige Nachprüfung der Krüßschen Arbeit unternommen und habe im sichtbaren Spektrum nur eine Bande gefunden, welche, wie dies auch Krüß gefunden hat, wanderte. Eine gesättigte Lösung wies nur eine Bande auf und vielleicht eine Andeutung einer zweiten im äußersten Violett.

Weiterhin im Ultrarot liegen andere Banden, welche, wie schon oben bemerkt, vorwärts und rückwärts wandern; hier sind indessen die ursprünglichen Benzolbanden zahlreicher. Am bemerkenswertesten sind die Banden des Methylsulfocyanats bei 7,06 μ und 7,61 μ, welche beim Äthylsulfocyanat bei 6,91 μ und 7,27 μ auftreten. Es scheint jedoch, als ob bei allen untersuchten Benzolderivaten es sich beim Auftreten einer anscheinend neuen Bande im Spektrum des Abkömmlings nicht immer wirklich um eine neue Bande handelt, sondern einfach darum, daß in dem Derivat die Bedingungen im Molekül derartig geworden sind, daß das ursprüngliche schwingende Ion größere Freiheit hat.

Bei den Gasen findet eine deutlichere Wanderung der Absorptionsbanden zwischen 3 μ und 3,5 μ statt, wie folgende Tabelle zeigt:

Gase	Maxima	Maxima
Acetylen, C_2H_2	3,08 μ	7,38 μ
Äthylen, C_2H_4	3,28 μ	6,98 μ
Äthan, C_2H_6	3,39 μ	6,85 μ
Butan, C_4H_{10}	3,42 μ	6,85 μ
Methyläther, $(CH_3)_2O$ . .	3,45 μ	6,88 μ
Äthyläther, $(C_2H_5)_2O$ . .	3,45 μ	7,00 μ
Methan, CH_4	3,31 μ	7,70 μ

Im Gebiet zwischen 6,8 μ und 7,0 μ findet eine ähnliche Verschiebung statt, doch ist die Regelmäßigkeit in der Lage der Banden hier geringer. Ångström[1]) hat nachgewiesen, daß die Lage der CO_2-Bande bei 4,28 μ und der CO-Bande bei 4,59 μ die Annahme stützt, daß die Lage einer Absorptionsbande vom Molekulargewicht abhängig ist. Die Arbeit von Ransohoff[2]) über die Alkohole zeigt, daß bei den Alkoholen keine Verschiebung mit zunehmendem Atomgewicht stattfindet.

Innerhalb der experimentellen Beobachtungsfehler ergaben die Untersuchungen von Puccianti[3]) in der Gegend von 1,71 μ keine Wanderung des Maximums einer Absorptionsbande.

Bei all meinen Untersuchungen über die verschiedenen Verbindungen, wie Methyl- und Äthyl-Jodid, -Nitrat, -Cyanid, -Anilin usw., ist keine Verschiebung wahrzunehmen. Um dies für die ausgeprägte Bande bei 3,43 μ bündig zu beweisen, habe ich die Untersuchungen

1) Kn. Ångström, a. a. O.
2) M. Ransohoff, a. a. O.
3) L. Puccianti, a. a. O.

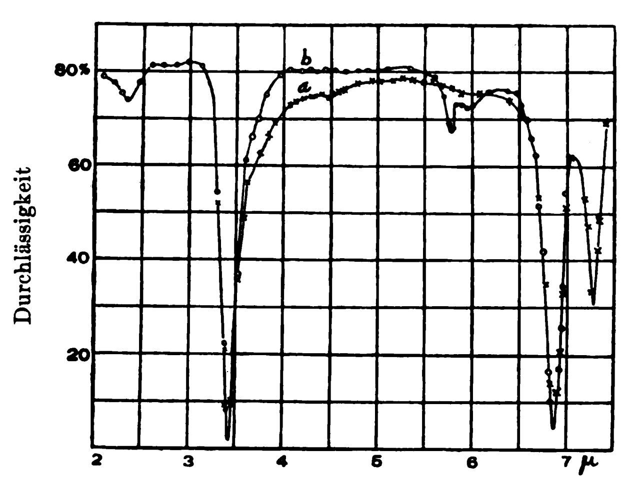
in diesem Gebiet für beide Verbindungsgruppen (Methyl- und Äthyl-) jedesmal wiederholt, ehe ich das Spektrometer auf einen anderen Teil des Spektrums einstellte. Auf diese Weise fand es sich, daß eine geringe Verschiebung, welche ich beim Methyl- und Äthyl-Jodid beobachtet hatte, die an verschiedenen Tagen untersucht worden waren, daß diese Verschiebung tatsächlich nicht vorhanden war, vielmehr ein Fehler in der Apparatur vorlag. Diese Methode, eine Reihe von Verbindungen in einem und demselben Spektralgebiet am gleichen Tage zu untersuchen, bietet die einzige Möglichkeit, über kleine Verschiedenheiten der Wellenlängen Gewißheit zu erlangen. Mit den bereits erwähnten 25 reinen Petroleumdestillaten, die den Reihen C_nH_{2n-2}, C_nH_n und C_nH_{n+2} angehören, habe ich schließlich diese verwickelte Frage noch ein letztes Mal untersucht. Das Absorptionsspektrum eines dieser Destillate, des Tetrakosans, $C_{24}H_{50}$, ist oben in Figur 10 wiedergegeben.

Bei dieser ganzen Reihe konnte ich trotz der angestrengtesten Bemühungen keine Verschiebung wahrnehmen. Dieses Ergebnis hat mich nicht wenig überrascht, denn nach den Messungen von Schönn[1]) an den Alkoholen im sichtbaren Spektrum hätte bei der größeren Anzahl von CH_2-Gruppen eine Verschiebung auftreten müssen. Denn selbst unter der Annahme, daß die Verschiebung im Ultrarot am kleinsten ist und in dem Maße wächst, wie wir uns dem Ultraviolett nähern, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß keine Verschiebung stattgefunden hat, es sei denn, daß die gesamte Verschiebung infolge des hier vorliegenden Zuwachses um 16 CH_2-Gruppen [Oktan, $C_8H_{18} = CH_3(CH_2)_6CH_3$, Tetrakosan, $C_{24}H_{50} = CH_3(CH_2)_{22}CH_3$] weniger als 0,01 μ betrage. Wenn also eine Verschiebung vorliegt, so ist sie mindestens geringer als 0,01 μ, also viel kleiner, als man nach den Beobachtungen in anderen Gebieten des Spektrums erwarten würde.

Eine Verschiebung von 0,01 μ bei 3,43 μ entspricht 8 Bogensekunden am Spektrometerteilkreis des kleinen Spektrometers, und bei 6,86 μ gar 12 Bogensekunden; für das große Spektrometer aber sind diese Werte doppelt so groß, also 16 und 24 Bogensekunden. Eine derartige Verschiebung hätte also unmöglich der Beobachtung entgehen können, zumal wo es sich um so tiefe und scharf definierte Banden, wie die in Rede stehenden, handelt. Es ist daran zu erinnern, daß die Banden bei 3,43 μ und 6,86 μ für $C_{18}H_{36}$ und $C_{24}H_{48}$ mit dem großen Spektrometer besonders untersucht worden sind. Dies geschah in der

1) Schönn, a. a. O.

Absicht, eine etwaige Verschiebung während der Untersuchung des ganzen Spektrums zu vermeiden, und es wurden dafür nur 7 Spektrometereinstellungen in Abständen von 1′ für jede dieser beiden Banden gemacht. Zunächst wurde die Nullstellung des Instrumentes mit Hilfe der Natriumflamme festgelegt; dann wurde das Gebiet bei 3,43 μ für $C_{18}H_{36}$, etwa in der Richtung von rechts nach links fortschreitend, untersucht; alsdann wurde $C_{24}H_{48}$ in umgekehrter Richtung, also von links nach rechts fortschreitend, und darauf in der Richtung von rechts nach links untersucht, worauf dann die Nullstellung mit Hilfe der Natriumflamme wieder nachgeprüft wurde. Die Untersuchung der Bande bei 6,86 μ erfolgte in derselben Weise. In keinem dieser beiden Fälle aber war es möglich, eine Verschiebung der Bande zu entdecken, wie ein Blick auf die Kurven in Figur 26 lehrt. Diese beiden Banden sind so scharf, daß eine Verschiebung um 0,01 μ, falls sie eingetreten wäre, hätte wahrgenommen werden können.



Einfluß des Molekulargewichts.
Fig. 26. Oktadekylen $C_{18}H_{36}$, Tetrakosylen $C_{24}H_{48}$, xxxxxxx, $t = 0{,}01$ mm.

Allerdings schwanken diese Banden bei einigen der anderen Öle um 0,01 μ. Das ist aber einerseits auf Fehler in der Ablesung der Kurven zurückzuführen, andererseits auf den Umstand, daß das kleine Spektrometer verwendet wurde, und daß es im allgemeinen nicht angängig war, die Untersuchungen in der eben beschriebenen Weise durchzuführen. Eine Verschiebung von 0,02 μ wurde bei den Xylolbanden und der Mesitylenbande bei 3,4 μ leicht beobachtet.

Ein interessanter und im Zusammenhang mit dem Vorstehenden bemerkenswerter Umstand ist der, daß sämtliche bei den beiden eben erwähnten Ölen gefundenen hervorstechenden Linien bei allen untersuchten Petroleumölen, sowie bei vielen anderen Verbindungen, wie Myricylalkohol, Piperidin usw. vorhanden sind. Bei größerer Dispersion bleibt das durchlässige Gebiet zwischen 4 μ und 6 μ bei einigen Ölen durchsichtig, während bei anderen zahlreiche kleine Banden gefunden wurden.

Die Verschiedenheit zwischen den Spektren der Öle (aliphatische Reihe) und dem Benzolspektrum (karbozyklische Reihe) hat bei Erörterung der Strukturfrage Beachtung gefunden. Die Spektren des Benzols sowie seiner Methylderivate sind Bandenspektren oder „kannelierte" Spektren, das heißt die Linien treten in ihnen gruppenweise auf, wie Pauer[1]) dies im Ultraviolett gefunden hat. Pauer fand, daß sich die Banden im Benzolspektrum, die sich von 0,267 μ bis 0,235 μ erstrecken, beim Toluol, den Xylolen, dem Anilin usw. verdichteten und gegen das sichtbare Spektrum hin verschoben. Pauer sah dies als auf der Zunahme des Molekulargewichts beruhend an.

Im allgemeinen liegt, wenn wir von den Xylolen und den genannten Gasen absehen, für das Gebiet zwischen 3,1 μ und 3,5 μ, welches bei den meisten Verbindungen nicht aufgelöst worden ist, ein Anzeichen für eine tatsächliche Verschiebung des Maximums mit zunehmendem Molekulargewicht nicht vor. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Untersuchungen von Kayser und Runge[2]) über die Emissionsspektren der Elemente: die genannten Forscher beobachteten nämlich bei den Alkalimetallen eine Verschiebung der violetten Linien nach größeren Wellenlängen hin bei Zunahme des Atomgewichtes, konnten aber diese Beziehung nicht für alle Elemente feststellen.

Einfluß der Temperatur.

Über diesen Punkt ist wenig zu sagen. Es konnte nämlich kein Einfluß beobachtet werden, der durch eine Temperaturerhöhung von ungefähr 20° hervorgerufen worden wäre. Wie an anderer Stelle erwähnt, befand sich der Absorptionstrog zwischen dem Spektrometerspalt und dem Nernstschen Glühkörper mit einem doppelten Schirm aus Gußeisen und Asbest dazwischen. Der Nernstkörper mußte nahe am Troge sein, um einen Strahlungsverlust zu vermeiden. Infolgedessen

1) Pauer, Wied. Ann. **61**, 363, 1897.
2) Kayser, Handb. d. Spektroskopie **2**, 591.

war es nicht zu vermeiden, daß der Trog im Verlauf einer vier Stunden dauernden Beobachtungsreihe wärmer wurde, hauptsächlich durch das Hochziehen des Schirmes während der Beobachtungen. Ich bemerkte dies zuerst am Thymol, dessen Schmelzpunkt bei 43° liegt, und welches, als ich es in Gestalt einer festen Schicht untersuchte, im Verlaufe der Untersuchung flüssig wurde. In fester Schicht ist es ganz kristallinisch und daher, infolge der Zerstreuung der Energie, weniger durchlässig; es wurde demgemäß beim Schmelzen durchlässiger. Diese Verbindung ist die einzige, bei welcher ich ein derartiges Verhalten beobachtet habe.

Es war ein Leichtes, die Beobachtungen an mehreren scharfen Absorptionsbanden zu wiederholen, nachdem die Durchforschung des ganzen Spektrums beendet war, und zu sehen, ob die Durchlässigkeit noch dieselbe geblieben war wie zu Anfang. Dabei habe ich in keinem Falle eine Veränderung beobachten können, abgesehen von dem eben erwähnten festen Thymol.

Diese Erwärmung des Troges benutzte ich, um mehrere Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt, wie Phenol und Menthol, in flüssigem Zustande zu untersuchen. Dazu war es nur erforderlich, sie zu schmelzen, bevor ich sie auf den Spektrometerarm brachte, und dann den Schirm länger als gewöhnlich hochgezogen zu lassen. Dadurch wurde es mir ermöglicht, mehrere Verbindungen zu untersuchen, welche in festem Zustande infolge ihrer zerstreuenden Wirkung zu undurchsichtig gewesen wären.

Der Einfluß gewisser charakteristischer Atomgruppen.

Nachdem nachgewiesen ist, daß die ultraroten Absorptionsspektren von der inneren Struktur des Moleküls abhängig sind, und daß ihre Maxima durch das Molekulargewicht (des ganzen Moleküls, beispielsweise der Petroleumdestillate) nicht beeinflußt werden, ist der nächste Schritt, wenn angängig, festzustellen, welche Atomgruppen oder Ionen die Fähigkeit besitzen, Wärmewellen zu absorbieren. Diese Frage ist von erheblicher Bedeutung, weil viele beobachtete Erscheinungen der „Resonanz des *OH*-Ions im Molekül" zugeschrieben worden sind.[1])

Aschkinaß[2]) fand die Absorptionsbanden des Wassers bei den Wellenlängen 1,51 μ, 3,06 μ und 6,1 μ. Er sagt zwar wenig über die

1) E. Marx, Potentialfall und Dissoziation in Flammengasen, Ann. d. Phys. (4) **2**, 795, 1900; Über elektromagnetische Resonanz, Wied. Ann. **66**, 600, 1898.

2) E. Aschkinaß, a. a. O.

Anordnung der Maxima, indessen haben spätere Forscher wesentlichen Nachdruck darauf gelegt und nachgewiesen, daß sie harmonische Verhältnisse, d. h. elektromagnetische Resonanz, zeigen. Marx[1]) findet bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers für elektrische Wellen ein doppeltes harmonisches Verhältnis für das elektrische Gebiet. Ransohoff[2]) untersuchte sechs Alkohole und fand die Banden bei 1,71 μ, (3,0 μ) und 3,43 μ harmonisch. Seine Alkohole waren zwar „chemisch rein", aber das ist eine andere Frage, als die, ob sie „wasserfrei" waren, ein Punkt, den er nicht beachtet hat; möglicherweise rühren daher die Banden bei 3,0 μ und 6,06 μ vom Wasser her. Die höheren Alkohole, wie Glyzerin, sind so hygroskopisch, daß, selbst wenn sie wasserfrei gemacht werden könnten, ihre Untersuchung doch schwierig ist. Wie erwähnt, habe ich bei der vorliegenden Arbeit von den Alkoholen abgesehen, sowohl wegen ihrer großen Undurchsichtigkeit oberhalb 7 μ, als auch wegen der Schwierigkeit, sie wasserfrei zu machen. Ich habe nur einen einzigen Alkohol untersucht, nämlich Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}OH$, einen aus Bienenwachs gewonnenen festen Körper. Seine Maxima treten bei 1,71 μ, 2,95 μ, 3,43 μ und 5,8 μ auf. Die Wasserbanden wurden bei 2,95 μ und 6,0 μ gefunden. Wenn also die Alkoholbanden von der OH-Gruppe herrühren, so wäre zu erwarten, daß die Bande bei 5,8 μ gleichfalls mit der Wasserbande bei 6,0 μ zusammenfiele.

In der nachstehenden Tabelle habe ich die verschiedenen Verbindungen zusammengestellt, welche in der Gegend von 2,95 μ eine Absorptionsbande besitzen:

Verbindung	Maximum	Bemerkungen
	μ	
Wasser, HOH	2,95	Nach Beobachtungen mit dem großen Spektrometer beträgt die Tiefe 70 v. H.
Thymol . . . } $C_{10}H_{13}OH$ Carvacrol . . . }	2,92	
Eugenol, $C_{10}H_{11}O-OH$ . .	2,89	
Methylsalicylat, $CH_3OOC-C_6H_4OH$ . .	3,1	Tiefe 70 v. H. Wahrscheinlich das Mittel aus den Banden bei 3,25 μ und 2,95 μ.

1) E. Marx, a. a. O.
2) M. Ransohoff, a. a. O.

Verbindung	Maximum	Bemerkungen
Menthol, $C_{10}H_{19}OH$ . . .	3,0	50 v. H. Verglichen mit dem Spektrum von H_2O bei 2,95 μ.
Phenol, C_6H_5OH	2,97	60 v. H.
Ammoniak, NH_3	2,92	30 v. H.
Pyridin, C_5H_5N	2,95	30 v. H.
Picolin, $C_5H_4N(CH_3)$ . . .	2,92	Die Bande ist seicht; die Tiefe beträgt 3 v. H.
Piperidin, $C_5H_{11}N$	3,00	30 v. H.
Anilin, $C_6H_5N_2$	2,97	70 v. H., sehr scharf.
Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.	2,95	50 v. H.
Pyrrol, $C_4H_4(NH)$	2,95	70 v. H.
Eukalyptol . } $C_{10}H_{18}O$	2,90	30 v. H. Die Verbindung ist ein Oxyd und enthält keine OH-Gruppe.
Terpineol. . } $C_{10}H_{18}O$	2,93	30 v. H.

Man beachte, daß Ammoniak auch eine Bande in der Nähe der Wasserbande hat, und zwar bei einer nur wenig geringeren Wellenlänge. Es bedurfte eines erheblichen Zeitaufwandes, um den Nachweis zu erbringen, daß diese Bande nicht von Wasserdampf herrührte. Das Gas wurde fraktioniert verflüssigt und destilliert und dann für acht Tage lang in eine Glaspipette gebracht, die frisch geglühtes Calciumoxyd über Quecksilber enthielt. Nach Ablauf dieser Zeit fiel die Absorptionsbande genau mit der zuvor gefundenen zusammen, ein Beweis dafür, daß die Bande für Ammoniak charakteristisch ist. Des weiteren ist zu bemerken, daß die Verbindungen, welche die Amidogruppe (NH_2) enthalten, sowie gewisse Verbindungen, welche Stickstoff enthalten, eine charakteristische Bande in dieser Gegend haben. Diese Verbindungen wurden mit Kaliumcarbonat getrocknet, wodurch jede Spur von Wasser beseitigt wurde. Andere Verbindungen, wie die Aldehyde und die Fettsäuren, zeigen diese Bande nicht. Käuflicher Äthyläther enthält etwa 3 v. H. Wasser; indessen zeigt sich in der Absorptionskurve nur eine leichte Einsenkung bei 2,95 μ. Die Fettsäuren, z. B. Capronsäure, Stearinsäure usf., bieten deshalb Interesse, weil sie keine Bande bei 2,95 μ haben. Bei der Elektrolyse werden die Alkohole in Äthyl- und OH-Ionen zerlegt, während wir bei den Fettsäuren statt des OH-Ions einfach ein H-Ion haben. Von dieser Analogie ausgehend würde man demnach bei den Fettsäuren eine Bande bei 2,95 μ erwarten. Bei den übrigen Verbindungen mit einer OH-Gruppe, z. B. Eugenol, Cymol, Menthol und Phenol, finden wir

kräftige Banden, die zwischen 2,87 μ und 3,0 μ verschoben sind. Diese Verbindungen zeigen keine Banden bei 6,0 μ.

Fassen wir diese Ergebnisse zusammen, so ist die sicherste Schlußfolgerung, die wir gegenwärtig ziehen dürfen, die, daß die Alkohole eine charakteristische Bande ungefähr bei 2,95 μ haben, gerade wie die Bande bei 4,78 μ für die Senföle charakteristisch ist.

Die Atomgruppe CH_3 ist vielleicht die wichtigste, die wir zu betrachten haben, indessen lassen sich nur einige wenige Fälle verzeichnen. Der merklichste Einfluß zeigt sich bei den Benzolderivaten. Gelegentlich der Erörterungen über den Einfluß der Struktur wurde bereits nachgewiesen, daß die Benzolgruppe, C_6H_6, zwar wie eine Reihe C_nH_{2n-6}, erscheint, aber doch von den kettenartigen Verbindungen, wie C_nH_{2n-2}, gänzlich verschieden ist. Durch die Substitution mehrerer CH_3-Gruppen wird aber die Benzolbande bei 3,25 μ vollständig absorbiert, und an ihre Stelle tritt die Bande bei 3,43 μ, welche für alle CH_3-haltigen Verbindungen charakteristisch ist. Ob die Bande bei 3,25 μ tatsächlich verschwunden ist, bleibt noch eine offene Frage. Beim Mesitylen ist noch eine Andeutung der Benzolbande bei 6,75 μ vorhanden, ein Beweis dafür, daß das Benzol-„Ion“ durch die Substitution von drei CH_3-Gruppen nicht gestört worden ist. Bei den Xylolen ist die Bande bei 6,75 μ am wenigsten beeinflußt, dagegen die Bande bei 3,25 μ am stärksten in Mitleidenschaft gezogen, und die ganze Erscheinung bestärkt uns in der eingangs erwähnten Anschauung, daß gewisse schwingende Ionen immer zugegen zu sein scheinen, daß aber ihre Wirksamkeit für die Absorption von Wärmewellen von ihrer Umgebung abhängig zu sein scheint. Wird beispielsweise eine NH_2-Gruppe für ein H-Atom substituiert und so Anilin gebildet, so wird dadurch die Benzolbande bei 3,25 μ am wenigsten beeinflußt, während die Banden zwischen 6 μ und 7 μ ganz verschwinden. Beim Benzaldehyd, C_6H_5CHO, wird die Bande bei 3,25 μ durch eine intensivere Absorptionsbande bei 3,55 μ nicht ernstlich beeinflußt, während beim Benzonitril, C_6H_5CN, und beim Monobrombenzol, C_6H_5Br, die Bande bei 6,25 μ keine Änderung erleidet.

Im ganzen hat die Substitution einer CH_3- oder NH_2-Gruppe einen großen Einfluß auf das entstehende Absorptionsspektrum. Bei den Benzolderivaten bilden diese Gruppen neue Banden, welche neben den Benzolbanden auftreten, ein Zeichen dafür, daß die Schwingung des ursprünglichen Benzolions nicht vernichtet worden ist. Derartige Beispiele wie dieses können als Anzeichen dafür

gelten, daß die neuen Banden den substituierten Atomgruppen zuzuschreiben sind.

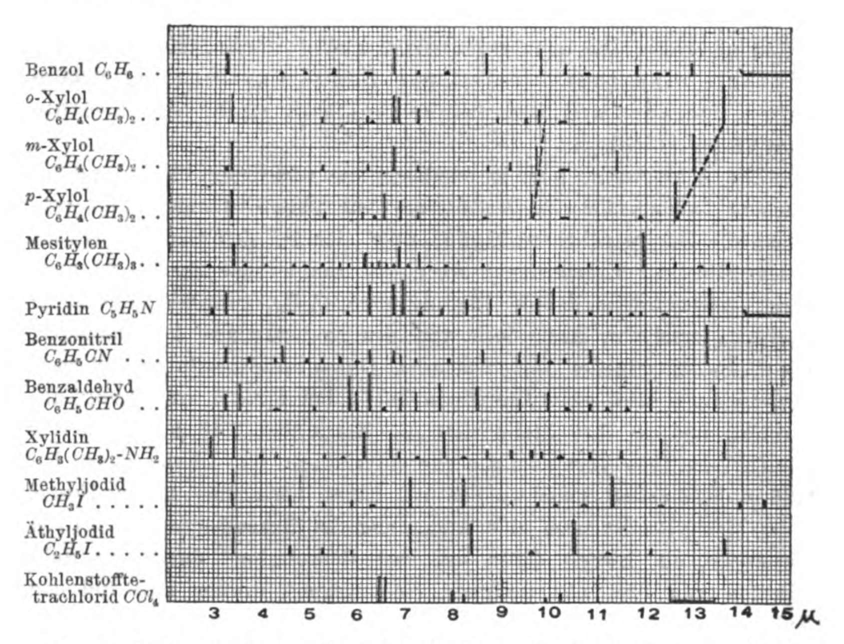


Fig. 27. Nachweis der Beständigkeit der Benzolbanden bei 3,25 μ und 6,75 μ in den Spektren seiner Derivate, z. B. Pyridin, Benzonitril u. Benzaldehyd.

Gesamtabsorption.

Die Beeinflussung der Gesamtabsorption geht aus meinen Untersuchungen nicht so klar hervor wie aus den mit unzerlegter Strahlung angestellten von Friedel[1]) und Zsigmondy.[2]) Die von mir gefundenen Ergebnisse stimmen mit denen der genannten Forscher insofern überein, als sie zeigen, daß Verbindungen, welche Schwefel oder die Halogene enthalten, durchlässiger sind als die, welche H, O, OH oder N an derselben Stelle enthalten. Aber nicht alle Stickstoffverbindungen sind in hohem Maße undurchlässig, z. B. Nitromethan. Die vorliegende Untersuchung illustriert am besten die Frage nach der Lage der Gebiete größter Absorption. So ist z. B. bei Pyridin und Picolin eine 0,16 mm dicke Schicht oberhalb 6 μ fast undurchlässig, während Methylcyanid ganz durchlässig ist. Methyljodid ist ganz

1) Ch. Friedel, a. a. O.
2) R. Zsigmondy, Wied. Ann. **57**, 639—645, 1896.

durchlässig, weil seine großen Absorptionsbanden in der Gegend liegen, wo die Strahlung eines schwarzen Körpers sehr schwach ist, während die Bande bei 3,4 μ flach ist; die große Durchlässigkeit dieses Stoffes, verglichen mit der der Stickstoffverbindungen, wie sie Friedel beobachtet hat, beruht anscheinend auf dem Fehlen von Absorptionsbanden im Gebiet der intensiven Strahlung. Im allgemeinen stimmen meine Ergebnisse mit denen von Friedel und von Zsigmondy darin überein, daß sie den Nachweis erbringen für die Abhängigkeit der Absorption strahlender Wärme von der Art der Bindung der Atome im Molekül und von der Art der Verbindung, zu welcher die Atome eines Elementes vereinigt sind.

Die Kurven für Pyridin und Picolin zeigen, daß die Anwendung des Gesetzes über die Änderung der Absorption mit der Schichtdicke hier keine Bedeutung hat. Ångström[1]) fand, daß dieses Gesetz in gewissen Fällen nicht gilt, und folgerte, daß dies auf dem Vorhandensein unaufgelöster Absorptionsbanden beruht. Die Pyridinkurven zeigen dies, besonders die Kurve für die dickere Schicht, in welcher das Übereinandergreifen der Banden die tiefen Einsenkungen der Kurve verflacht und ausgelöscht hat.

Friedel[2]) und Zsigmondy[3]) fanden, daß die Gesamtabsorption nicht von der Größe des Moleküls abhängig ist. Im vorliegenden Falle haben wir bemerkt, daß die Zahl und die Intensität der Absorptionsbanden nicht vom Molekülgewicht abhängt, z. B. bei den Petroleumdestillaten. Bei meinen Versuchen an Dextro-Pinol und Laevo-Pinol fallen die Maxima der Banden zusammen; daraus erhellt, daß die Gestalt des Moleküls auf die Absorptionsspektren keinen Einfluß hat.

Einteilung der Spektren.

Nach den Angaben von Abney und Festing[4]) deuten ihre Ergebnisse darauf hin, „daß ziemlich zweifellos die von uns untersuchten Substanzen nach ihren Absorptionsspektren eingeteilt werden können,

---

1) Kn. Ångström, Öfversigt af Kongl. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, S. 331—352, 1890; S. 549, 1889. Ångström berechnete die Absorption einer Flüssigkeit oder eines Dampfes als Funktion der Schichtdicke aus der Gleichung $A = I_0(1 - e^{-kl})$ und erhielt Werte, die kleiner waren als die beobachteten. Er folgert daraus, daß die beobachteten Banden komplexe Liniengruppen sind, welche infolge der geringen Absorption nicht aufgelöst werden.

2) Ch. Friedel, a. a. O.

3) R. Zsigmondy, a. a. O.

4) Abney and Festing, a. a. O.

und daß eine solche Einteilung, soweit unsere Erfahrung reicht, im allgemeinen mit der von seiten der Chemiker angenommenen übereinstimmt." Mit anderen Worten: Bestimmte große Gruppen von Verbindungen haben charakteristische Absorptionsspektren. Genau dasselbe haben Hartley und Dobbie[1]) für die Alkaloide beobachtet, deren ultraviolette Absorptionsspektren nur in untergeordneten Einzelheiten voneinander abweichen. Aschkinaß[2]) fand, daß die Mineralien, welche *Ca* enthalten, wie Fluorit, Kalkspat, Marmor und Gips eine Bande metallischer Reflektion (Absorption) in der Gegend von 30 μ haben.

Diese Bemerkungen finden auf unsere Untersuchungen Anwendung. Zum Beispiel hat die Gruppe der Terpenverbindungen eine Reihe von Banden, die sämtlichen dieser Gruppe angehörenden Verbindungen gemeinsam ist. In gleicher Weise ist der allgemeine Gang ihrer Absorptionskurven ähnlich. Die Petroleumdestillate haben alle Hauptbanden gemeinsam. Die Spektren der Fettsäuren zeichnen sich durch geringe Zahl, aber große Tiefe ihrer Absorptionsbanden aus. Auf Grund der Beobachtung, daß gewisse Gruppen von Spektren einander ähnlich sind, werden wir naturgemäß nach gewissen charakteristischen Absorptionsbanden in ihnen suchen; und wenn wir von diesem Standpunkte aus unsere Überlegungen anstellen, so wird es uns vielleicht gelingen, die Atomgruppe festzulegen, welche diese Bande hervorbringt. Beispielsweise sind die Bande bei 2,95 μ und die Atomgruppe *OH* für die Alkohole charakteristisch, während die Bande bei 4,78 μ und das Radikal *NCS* für die Senföle charakteristisch sind.

Charakteristika der Spektren der Kohlenwasserstoffe.

Die Absorptionsspektren der Kohlenwasserstoffe sind durch das Auftreten von Absorptionsbanden in bestimmten Spektralgebieten ausgezeichnet. Das erste dieser Gebiete haben Abney und Festing[3]) bei 0,74 μ und 0,867 μ gefunden. Puccianti[4]) fand, daß in allen Fällen, wo das Kohlenstoffatom im Molekül unmittelbar an das Wasserstoffatom gebunden ist, das Absorptionsspektrum eine Bande bei 1,71 μ aufweist. Hierfür liefert die vorliegende Arbeit die Bestätigung, denn ich habe gefunden, daß die Bande zwischen den Grenzlagen 1,68 μ beim Benzol und 1,74 μ bei Capronsäure, Äthylsuccinat und Methyl-

1) Hartley and Dobbie, a. a. O.
2) E. Aschkinaß, Ann. d. Phys. (4) 1, 42, 1900.
3) Abney and Festing, a. a. O.
4) L. Puccianti, a. a. O.

acetat schwankt. Zwischen diesem Punkte und der Wellenlänge 3 μ liegen zahlreiche kleine Banden von untergeordneter Bedeutung. Irgendwo zwischen 3,1 μ und 3,43 μ ist bei jedem der untersuchten Kohlenwasserstoffe eine Bande zu finden, deren Lage zwischen 3,25 μ beim Benzol und 3,43 μ bei den Alkoholen und den an CH_3-Gruppen reichen Verbindungen schwankt. In dem Gebiet, das sich von 4 μ bis 5 μ erstreckt, herrscht große Durchlässigkeit und finden sich oftmals keine starken Banden, außer bei den Senfölen. Bei den zusammengesetzteren Verbindungen, wie den Petroleumdestillaten, liegen hier auch im allgemeinen keine Linien, die noch mit der großen zur Verwendung gelangten Dispersion nachweisbar wären. Oberhalb 5,5 μ fällt die Durchlässigkeitskurve ab, oftmals sogar sehr steil, und läuft in kräftige Absorptionsbanden aus, deren Lage zwischen 6,75 μ für Benzol, 6,86 μ für die aliphatischen Verbindungen und 7 μ bei den Terpenen wechselt. Jenseits dieses Gebietes werden die Banden kräftiger und schärfer ausgeprägt, während die Durchlässigkeitskurve zwischen großer Durchlässigkeit und vollkommener Undurchlässigkeit schwankt. In der Gegend von 12 μ fehlen oftmals Absorptionsbanden, und schließlich gelangen

Charakteristika der Spektren der Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe:
C_6H_{14} . . .
C_8H_{18} . . .
$C_{12}H_{26}$ . . .
$C_{14}H_{30}$ . . .
$C_{16}H_{34}$ . . .
$C_{18}H_{38}$ . . .
$C_{24}H_{50}$ . . .
$C_{19}H_{36}$ . . .
$C_{22}H_{42}$ . . .
$C_{10}H_{20}$ . . .
$C_{13}H_{27}Cl$.
$C_{10}H_{20}S$ . .

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 μ

Fig. 28. Petroleumdestillate.

wir zu einem Gebiet mit häufig starker Absorption und mit Banden, die zwischen 13,6 μ und 14,2 μ auftreten. Darüber hinaus ist schwer vorwärts zu dringen, doch lassen alle gemachten Beobachtungen darauf schließen, daß daselbst ähnliche Verhältnisse herrschen wie in dem durchforschten Gebiet.

Außer diesen allgemeinen Charakteristiken der Spektren der Kohlenwasserstoffe ist zu bemerken, daß die charakteristischen Banden der Benzolabkömmlinge bei 3,25 μ, 6,25 μ und 6,75 μ; die der aliphatischen Verbindungen, beispielsweise der Petroleumdestillate, bei 3,43 μ, 6,86 μ und 13,6 μ bis 13,8 μ; die des Kohlenstofftetrachlorids bei 13 μ; die der N oder NH_2 enthaltenden Verbindungen bei 2,95 μ und 6,1 μ bis 6,2 μ; die der Fettsäuren bei 3,45 μ und 5,86 μ; die der Alkohole bei 2,95 μ und 3,43 μ; und endlich die der Senföle bei 4,78 μ liegen. Das hochgradig durchlässige Gebiet zwischen 4 μ und 5 μ ist auch beachtenswert, weil selbst die größere Dispersion nicht imstande war, hier die Gegenwart starker Linien nachzuweisen.

Das Vorkommen harmonischer Schwingungen.

Abney und Festing[1]) fanden, daß Verbindungen mit CH_3-Gruppen eine Bande bei 0,74 μ und eine weitere zwischen 0,907 μ und 0,942 μ haben, während Benzol- und die CH-Verbindungen eine Bande bei 0,867 μ besitzen. Puccianti[2]) fand bei allen Verbindungen, in denen das C-Atom unmittelbar an das H-Atom im Molekül gebunden ist, eine Bande bei 1,71 μ. Aschkinaß[3]) fand die Absorptionsbanden des Wassers bei 1,51 μ, 3,06 μ und 6,1 μ, während Paschen[4]) sie bei 2,916 μ bis 3,024 μ und 6,06 μ fand; diese Werte sind streng harmonisch. Ransohoff[5]) fand streng harmonische Banden für die Alkohole bei 1,71 μ und 3,43 μ.

In den vorliegenden unter Benutzung eines Quarzprismas ausgeführten Untersuchungen tritt die erste Bande zwischen 0,83 μ und 0,86 μ auf, während die Lage der zweiten zwischen den Werten 1,66 μ beim Thiophen und 1,73 μ beim Äthylsuccinat schwankt. Die nächste Störung liegt in der Gegend von 3,43 μ, und ihr Maximum liegt bei 3,25 μ beim Benzol und bei 3,43 μ bei den Verbindungen mit vielen CH_2- oder CH_3-Gruppen.

Das nächste Gebiet, in welchem beständig Banden vorkommen,

1) Abney and Festing, a. a. O.
2) L. Puccianti, a. a. O.
3) E. Aschkinaß, a. a. O.
4) F. Paschen, a. a. O.
5) M. Ransohoff, a. a. O.

liegt bei 6,75 μ für Benzol und bei 6,86 μ für andere Verbindungen mit vielen CH_2- oder CH_3-Gruppen. Bei der Erörterung der Fehlerquellen habe ich gezeigt, daß die Bande bei 6,86 μ ganz genau bekannt ist.

Oberhalb 13,6 μ findet sich eine häufig wiederkehrende Bande. In diesem Gebiet ist es indessen schwierig, die Lage der Banden mit großer Genauigkeit zu bestimmen, weil hier die Strahlung nur schwach ist. Im allgemeinen sind jedoch die Banden bei 1,71 μ, 3,43 μ, 6,86 μ und 13,6 μ bis 13,8 μ streng harmonisch, z. B. bei den Petroleumdestillaten, und nimmt man die von Abney und Festing bei 0,867 μ gefundene Bande hinzu (die bei unseren Versuchen zwischen 0,83 μ und 0,86 μ gefunden wurde), so scheint alles auf eine Schwingung um einen festen Punkt hinzudeuten. Selbst wenn in Zukunft sich endgültig herausstellen sollte, daß diese Beziehung falsch ist, so kann doch die beständige Wiederkehr dieser Banden in so vielen Verbindungen nicht ohne Bedeutung sein. Diese Banden sind so scharf und symmetrisch, daß es schwer begreiflich erscheint, wie sie bei größerer Dispersion in Linien aufgelöst werden können, welche um die gegenwärtigen Schwerpunkte herum sehr unsymmetrisch verteilt sind.

Am Tetrachlorkohlenstoff und am Tetrachloräthylen haben wir gezeigt, daß diese Gruppe von Verbindungen durch das Fehlen von Absorptionsbanden ausgezeichnet ist, abgesehen von den Wellenlängen 6,5 μ und 13 μ (die harmonisch sind), woselbst breite Banden auftreten, von denen augenscheinlich jede wieder zusammengesetzt ist. Eine Erklärung für die Bedeutung dieses Zusammenhanges zu geben, ist nicht versucht worden, und es mag genügen, hinzuzufügen, daß jede derartige harmonische Beziehung auf die Resonanz einer bestimmten Gruppe von Atomen oder „Ionen“ deutet, der allein diese Linien zukommen. Indessen ist es gefährlich, eine bestimmte Linie einer bestimmten Gruppe von chemischen Atomen zuzuschreiben, denn wir haben bereits an dem Beispiel der Senföle gezeigt, daß die Art und Weise der Anordnung der Atome nicht das einzige Charakteristikum dieser Gruppe von Verbindungen ist. So sind die physikalischen Eigenschaften des Benzols und des Thiophens einander so ähnlich, daß diese beiden Verbindungen leicht miteinander verwechselt werden können[1]; dennoch sind ihre Absorptionsspektren gänzlich voneinander verschieden. Es mag noch hinzugefügt werden, daß von den Gasen, wo

1) Smith-Richter, Organic-Chemistry, 2, 47.

wir naturgemäß derartige harmonische Beziehungen zu finden erwarten würden, nur Acetylen bei 3,7 μ und 7,4 μ und Methyläther bei 3,45 μ und 6,9 μ Banden aufzuweisen haben, welche dieser Bedingung genügen. Ob sich schließlich diese Beziehung als absolut richtig erweisen wird, bleibt abzuwarten. Um diese Frage entscheiden zu können, wird es der Anwendung einer sehr viel stärkeren Dispersion bedürfen, als uns bislang zur Verfügung gestanden hat. Das bedeutet einen weit empfindlicheren Aufzeichnungsapparat als er bisher ersonnen worden ist.

Wenn ich jetzt diese Frage unentschieden lasse, so mag es genügen, zu erwähnen, daß ich ein Jahr lang mich mit ihr beschäftigt habe, um sie in bejahendem oder verneinendem Sinne zu entscheiden; was ich erreicht habe, war eine engere Übereinstimmung der früher gewonnenen Werte, besonders für die Banden bei 3,43 μ und 6,86 μ.

Die Hydroxylgruppe.

Bei der Abfassung des dritten Bandes von Kaysers Handbuch der Spektroskopie war den Mitarbeitern nur meine Arbeit „Preliminary Report on Infra-red Absorption Spectra“ [1]) zugänglich. Sie machen auf folgendes aufmerksam [2]): Der Verfasser, so heißt es dort, „bespricht die Wirkung einzelner Atomgruppen, und zwar OH, CH_3. Obgleich zahlreiche Stoffe, die OH enthalten, ein Band zwischen 2,9 μ und 3,0 μ besitzen, bezweifelt Coblentz doch, daß dasselbe von OH herstamme. Dagegen meint er, der Gruppe CH_3 entspreche ein Band 3,43 μ.“

Dieser Widerspruch ist leicht aufgeklärt. Man braucht nur im dritten Bande des Kayserschen Werkes die Seiten 81, 83, 84, 88, 283 usw. nachzuschlagen und die zahlreichen Ausnahmen vom „Kundtschen Gesetz“ anzusehen, um die Überzeugung zu gewinnen, daß die Aufstellung dieses „Gesetzes“ verfrüht gewesen ist. Ich kannte nun die irreleitenden Folgerungen, die sich aus der Anführung dieses „Gesetzes“ seitens späterer Forscher ergeben hatten, und habe es deshalb vorgezogen, die Frage nach der unmittelbaren Wirkung gewisser Atomgruppen auf Wärmewellen unentschieden zu lassen. Das Mineral Brucit, $Mg(OH)_2$, war die Veranlassung zu meinen Zweifeln. Seither habe ich gefunden, daß das Spektrum des Brucits eine komplexe Bande bei 2,6 μ enthält, deren eine Komponente bei 3 μ liegt (OH-Gruppe). Ich habe inzwischen [3]) viele andere Verbindungen untersucht, welche OH-

1) W. W. Coblentz, Astrophys. Journ. **20**, 207, 1904.
2) Kayser, Handbuch der Spektroskopie **3**, 308.
3) W. W. Coblentz, dieses Jahrbuch **3**, 397—421, 1906.

Gruppen enthalten, und welche eine Bande bei 3 μ besitzen. Da nun die wenigen Ausnahmen von der Regel solche Verbindungen betreffen, deren Konstitution zweifelhaft ist, so fühle ich mich nunmehr berechtigt, die Bande bei 3 μ der Hydroxylgruppe, *OH*, zuzuschreiben.

Gegenüberstellung des ultravioletten und des ultraroten Spektrums.

Hartley fand[1]), daß eine offene Kette von *CH*-Gruppen sowie eine Vereinigung von *C* und *N* keine Absorptionsbanden im Ultraviolett erzeugt. Ebensowenig gelang es[2]), eine Absorptionsbande irgendeiner der untersuchten Substanzen einem bestimmten Kohlenstoffatom im Benzolring zuzuordnen; die Moleküle verhalten sich, als ob keine ausgezeichneten Atome im Molekül vorhanden wären.

Im sichtbaren Spektrum besitzen viele Verbindungen Absorptionsbanden, das heißt, sie sind farbig. Wenn unser Auge für Strahlen von der Wellenlänge 3 μ bis 3,5 μ empfindlich wäre, so würden eine ganze Menge weiterer Verbindungen Absorptionsbanden aufweisen, und die Lage dieser Banden würde gerade so unregelmäßig sein wie im sichtbaren und im ultravioletten Spektralgebiet.

Wenn wir die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse mit den im ultraroten Gebiet gewonnenen vergleichen, so finden wir, daß sie häufig nicht miteinander übereinstimmen. Aber das Wellenlängengebiet im Ultrarot ist ungefähr 60mal so groß wie das im Ultraviolett. Man wird infolgedessen leicht im Ultrarot Beziehungen finden, welche, wegen der engen Begrenztheit des Wellenlängengebietes im Ultraviolett, dort nicht zutreffen. Im Ultrarot finden sich häufig freie Zwischenräume zwischen charakteristischen Absorptionsbanden, und diese Zwischenräume sind zuweilen viel breiter als das ganze ultraviolette Spektrum. Die Petroleumdestillate beispielsweise, kettenförmige Verbindungen, haben zwischen 4 μ und 5 μ keine ausgeprägten Banden, gerade wie dies Hartley im ultravioletten Spektrum gefunden hat. Im allgemeinen scheint es, wenn wir ein engbegrenztes Gebiet aus dem Spektrum herausgreifen, teilweise eine Frage des Zufalls zu sein, ob wir in diesem Gebiete Absorptionsbanden finden oder nicht.

VI. Zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse.

1. Eine Untersuchung isomerer Verbindungen lehrt, daß die Anordnung oder die Bindungsweise der Atome im Molekül, also seine

1) Kayser, Handbuch der Spektroskopie **3**, 169.
2) Kayser, Handbuch der Spektroskopie **3**, 170.

Struktur, einen großen Einfluß auf das entstehende Absorptionsspektrum ausübt. Dieses Ergebnis steht mit dem von Julius[1]) gewonnenen in Übereinstimmung. Dieses Verhalten ist von wesentlicher Bedeutung und steht in direktem Widerspruch zu dem an den stereoisomeren Verbindungen, wie Dextro- und Laevo-Pinen, beobachteten. Bei diesen wurden identische Spektren gefunden, woraus hervorgeht, daß die räumliche Anordnung der Atome, also die Konfiguration des Moleküls, keinen Einfluß auf das Zustandekommen des Absorptionsspektrums besitzt.

2. Eine Verschiebung der Absorptionsmaxima mit zunehmendem Molekulargewicht, entsprechend dem „Kundtschen Gesetz" konnte, ausgenommen an Gasen bei der zwischen 3,1 μ und 3,5 μ liegenden Bande, nicht entdeckt werden. Statt einer Verschiebung des Maximums tritt bei gewissen Verbindungen eine neue Bande neben der ursprünglichen auf, wenn an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Methyl- oder eine Amidogruppe substituiert wird, und zwar liegt diese neue Bande auf der Seite der größeren Wellenlängen, wenn eine Methylgruppe substituiert wird, hingegen auf der Seite der kürzeren Wellenlängen, wenn das Wasserstoffatom durch eine Amidogruppe ersetzt wird. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Krüß im sichtbaren Gebiete nicht überein, denn dort wurde nur die neue Bande beobachtet.

3. Eine Erhöhung der Temperatur um 20^0 hatte weder auf die Durchlässigkeit der Verbindung, noch auf die Lage ihrer Absorptionsmaxima irgendwelchen Einfluß.

4. Wenn ein H-Atom durch gewisse Atomgruppen, wie NH_2 und CH_3, ersetzt wird, so macht sich die Wirkung sehr deutlich bemerkbar. Gewöhnlich zeigen sich dann in dem entstehenden Absorptionsspektrum neue Banden, z. B. bei 2,96 μ und bei 3,43 μ. In den Spektren gewisser Benzolderivate sind indessen die Banden des Benzolspektrums gewöhnlich vorhanden, woraus hervorgeht, daß die Schwingung des Benzolkernes nicht vernichtet worden ist.

5. Die Gesamtabsorption wird durch die Größe des Moleküls nicht beeinflußt, jedoch sind Verbindungen, welche Schwefel oder Halogene enthalten, durchlässiger als solche, die an gleicher Stelle H, O, OH oder N enthalten, genau wie dies Friedel und Zsigmondy gefunden haben.

6. Die Spektren von Gruppen von Verbindungen sind einander ähnlich und sind charakteristisch für die Grnppen, wie sie von den

1) W. H. Julius, a. a. O.

Chemikern angenommen werden, wie dies auch Abney und Festing für das Wellenlängengebiet bis zu 1 μ gefunden haben.

7. Die Kohlenwasserstoffe besitzen ein charakteristisches Spektrum mit Absorptionsbanden bei 0,83 μ bis 0,86 μ, 1,67 μ bis 1,72 μ, 3,25 μ bis 3,43 μ, 6,75 μ bis 6,86 μ und 13,6 μ bis 14 μ. Die erste große Absorptionsbande bei den Kohlenwasserstoffen tritt in der Gegend von 3,2 μ auf, worauf in der Regel ein durchlässiger Bezirk zwischen 4 μ und 5 μ folgt. Puccianti fand bei seinen Untersuchungen, daß alle Kohlenwasserstoffe eine Absorptionsbande bei 1,71 μ haben, während die Benzolderivate zwei weitere Banden bei 2,18 μ und 2,49 μ besitzen. Dieses Ergebnis habe ich an 18 neuen Verbindungen bestätigen können. Die Bande bei 1,7 μ verdient besondere Beachtung.

8. Außer den charakteristischen Banden in den Spektren der Kohlenwasserstoffe treten daselbst noch gewisse Banden an Stellen auf, die streng harmonisch zueinander liegen, dergestalt, daß die Maximalwellenlänge jeder folgenden Bande doppelt so groß ist wie die der vorhergehenden. Ob hier nur ein rein zufälliges Zusammentreffen vorliegt, oder ob es sich dabei um einen strengen inneren Zusammenhang handelt, ist eine noch nicht völlig entschiedene Frage. Um sie entscheiden zu können, wird es einer stärkeren Dispersion bedürfen, und dazu wird das Spektrum bis zu 27,6 μ auf die nächste harmonische Oberschwingung hin untersucht werden müssen. Ebenso wird es nötig sein, im Spektrum des Ammoniaks usw. noch weitere Paare von Banden festzulegen, um den Nachweis dafür zu erbringen, daß die konstante Wellenlängendifferenz, welche gefunden worden ist, nicht auf einer reinen Zufälligkeit beruht, daß also hier tatsächlich eine Spektralserie vorliegt.

9. Die drei isomeren Xylole haben „kannelierte“ Bandenspektren, in denen die wichtigste Linie in jeder Gruppe am weitesten in der Richtung nach den größeren Wellenlängen zu in der Reihenfolge Ortho-, Meta-, Para- liegt. Mit anderen Worten: Beim Ortho-Xylol, in welchem die CH_3-Gruppen am dichtesten beieinander am Benzolring liegen, liegt das „Haupt“ jeder Bandengruppe weiter nach dem Ultrarot zu als die „Häupter“ der entsprechenden Banden der Meta- und Para-Verbindungen.

10. Bei vielen Verbindungen fallen zahlreiche Banden zusammen, die ohne Zweifel bei Verwendung einer größeren Dispersion in verschiedenen Lagen gefunden worden wären. Andere Banden, wie die bei 3,25 μ beim Benzol, beim Benzaldehyd und beim Pyridin, oder die bei 3,43 μ und 6,86 μ, die sich bei den aliphatischen Verbindungen

finden, scheinen anzudeuten, daß eine spezifische Atomgruppe ihre Quelle bildet, oder daß irgendein „Ion" oder „Kern" ihnen gemeinsam ist.

Das ausgeprägteste Beispiel dieser Art bildet das Phenylsenföl, in dessen Spektrum die für die Senföle charakteristische Schwingung bei 4,78 μ sich der Schwingung des Benzol-„Kerns" oder -„Ions" überlagert, dessen Maxima bei 3,25 μ, 6,75 μ usw. liegen. Bei manchen Verbindungen finden sich Zeichen dafür, daß gewisse Banden, beispielsweise die Bande bei 3,43 μ, auf eine bestimmte Atomgruppe zurückzuführen sind, beispielsweise auf die CH_3-Gruppen in den kettenartigen Verbindungen und den Terpenen. Bei anderen Verbindungen finden sich ebenso starke Zeichen zugunsten der Art der Bindung der Atome, beispielsweise bei den Methylen-Kohlenwasserstoffen der Petroleumdestillate. Noch andere Verbindungen, beispielsweise Benzol und seine Abkömmlinge, **vor allen Dingen Phenylsenföl,** bei welchem wir eine **Übereinanderlagerung der charakteristischen Schwingung des Senföls und der Schwingung des Benzolkerns** finden, zeigen, daß sowohl die Atomgruppen als auch die Art und Weise ihrer Bindung an andere Atome, sowie die Atomart einen großen Einfluß auf die Absorptionskurve besitzen.

In der vorliegenden Arbeit habe ich die Spektren von dem Standpunkt aus diskutiert, daß die Ursache der Störung intramolekular ist, da doch Verbindungen von derselben chemischen Zusammensetzung (Isomere) verschiedene Spektren zeigen. Wenn wir angenommen hätten, daß wir über die Zusammensetzung der Verbindungen nichts wüßten, so würden wir auf Grund unserer Kenntnisse über die Spektren der Elemente erwartet haben, daß jede Verbindung ein besonderes Spektrum haben müßte. Das hat sich als richtig herausgestellt, abgesehen von bestimmten Linien in den Spektren, wie nachstehende Tabelle veranschaulicht:

Gruppe	Charakteristische Maxima.					
CH_2 oder CH_3	3,43 μ	6,86 μ	13,6 μ bis 13,8 μ und 14 μ			
NH_2	2,96 μ	6,1 μ bis 6,15 μ				
C_6H_6	3,25 μ	6,75 μ	8,68 μ	9,8 μ	11,8 μ	12,95 μ
NO_2			7,47 μ	9,08 μ ?		
OH	2,95 μ	(3,0 μ)				
NCS		4,78 μ				
SO_4		4,55 μ	8,7 μ	9,1 μ		

Wir würden keinen Anhalt für die Entscheidung darüber haben, ob die Ursache eine intermolekulare oder eine intramolekulare ist. Die Verbindungen könnten dann eingeteilt werden nach den ausgeprägten Absorptionsbanden, welche sie gemeinsam haben, z. B. in solche, die eine Bande bei 3,25 μ, solche, die eine bei 3,43 μ, oder bei 4,78 μ gemeinsam haben. Eine und dieselbe Verbindung, Phenylsenföl, würde dann in die 3,25 μ-Gruppe und in die 4,78 μ-Gruppe eingeordnet werden. Eine andere Verbindung, Xylidin, würde der 2,95 μ-Gruppe und der 3,43 μ-Gruppe angehören. Dies würde den Gedanken nahe legen, daß beiden Gruppen eine Störung gemeinsam ist. Wir werden also zu dem gleichen Punkte geführt, zu dem wir auch auf dem Wege unserer anderen Überlegungsweise gelangt sind, nämlich zu der Überzeugung, daß viele der untersuchten Verbindungen irgend etwas gemeinsam haben, mögen wir es nun „Teilchen", „Partikel", „Atomgruppe", „Ion" oder „Kern" nennen, was Absorptionsbanden hervorbringt, welche für die großen Gruppen organischer Verbindungen charakteristisch sind. Was aber dieses „Etwas" ist, das wissen wir nicht.

Das Vorhandensein solcher Ionengruppen, von denen jede ihre eigene freie Schwingungsperiode besitzt, steht im Einklang mit unseren derzeitigen Anschauungen über Absorption und anomale Dispersion. Die ausgezeichnetsten Gebiete, in denen solche Ionen sich offenbaren, liegen bei 3,43 μ und 6,86 μ für CH_3-Verbindungen, bei 3,25 μ, 6,25 μ und 6,75 μ für Benzolverbindungen, und bei 4,78 μ für Senföle. Die letztgenannte Schwingung lagert sich, je nach der Verbindung, über die CH_3- oder die Benzol-Schwingung. Alkohole und Verbindungen, die NH_2 enthalten, haben eine Bande bei 2,95 μ, solche mit Hydroxylgruppen eine bei 3 μ.

Führen wir die Ursache dieser Banden auf eine besondere Gruppe chemischer Atome zurück statt auf eine unbestimmtere ultra-atomistische Quelle, so wird dadurch der Sachverhalt nicht gar sonderlich aufgehellt, wenngleich es zutreffend ist, daß diese Banden erst dann erscheinen, wenn diese Atomgruppen in die Verbindung eingeführt werden.

Washington, D. C., im Februar 1907.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 4. März 1907.)

Stand der Forschung über die positiven Strahlen (Kanal-[1] und α-Strahlen). II. α-Strahlen.

Von **P. Ewers.**

Literatur.

K. Ångström, Ark. för Math., Astron. och Fys. **1**, 523—528, 1904.
— Ark. för Math., Astron. och Fys. **2**, 1—7, 1905.
— Phys. Zeitschr. **6**, 685—688, 1905.
H. Becquerel, Comptes Rendus **136**, 977—982, 1903.
— Comptes Rendus **136**, 1517—1522, 1903.
— Comptes rendus **137**, 629—634, 1903.
— Comptes Rendus **141**, 485—490, 1905.
— Comptes Rendus **142**, 365—371, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 177—180, 1906.
— Phil. Mag. (6) **11**, 722—728, 1906.
B. B. Boltwood, Sill. Journ. (4) **18**, 97—103, 1904.
— Nat. **70**, 80, 1904.
— Phys. Zeitschr. **7**, 489—492, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 915—916, 1906.
C. Bonacini, Rend. R. Acc. dei Linc. **13**, 466—473, 1904.
W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) **8**, 719—725, 1904.
— Phys. Zeitschr. **7**, 143—146, 452—453, 1906.
— Phil. Mag. (6) **11**, 754—768, 1906.
— u. R. Kleeman, Phil. Mag. (6) **8**, 726—738, 1904.
— — Phil. Mag. (6) **10**, 318—340, 1905.
— — Phil. Mag. (6) **11**, 617—632, 466—484, 1906.
H. L. Bronson, Phil. Mag. (6) **11**, 806—812, 1906.
Bumstead und Wheeler, Americ. Journ. Science Febr. 1904.
R. K. Mc Clung, Phil. Mag. (6) **11**, 131—142, 1906.
Th. Des Coudres, Phys. Zeitschr. **4**, 483—485, 1903.
W. Crookes, Chem. News **87**, 157—158, 1903.
— Nat. **67**, 522—524, 1903.
— Soc. franç. de Phys. **200**, 1, 1903.
— und J. Dewar, Chem. News **88**, 25—26, 1903.
Frau S. Curie, C. R. **130**, 76, 1900.
— Dissertation, 74, 1903.
P. Curie und J. Danne, C. R. **136**, 1314, 1903.
— und A. Laborde, C. R. **136**, 673—675, 1903.
— Soc. franç. de Phys. **200**, 2, 1903.
E. Dorn, Phys. Zeitschr. **4**, 507—508, 1903.
J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **4**, 439—440, 1903.
P. Ewers, Phys. Zeitschr. **7**, 148—152, 1906.

1) I: dieses Jahrbuch **3**, 291—321, 1906.

H. Greinacher, Phys. Zeitschr. **7**, 225—228, 1906.
O. Hahn, Phil. Mag. (6) **11**, 793—805, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 412-419, 1906.
— Phil. Mag. (6) **12**, 82—93, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 456-462, 1906.
— Phil. Mag. (6) **12**, 244—254, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 557—563, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 855—864, 1906.
F. Himstedt und G. Meyer, Phys. Zeitschr. **6**, 688—689, 1905.
Sir William und Lady Huggins, Proc. Roy. Soc. **72**, 196, 409, 1903.
R. D. Kleeman, Phil. Mag. (6) **12**, 273—297, 1906.
B. Kučera und B. Mašek, Phys. Zeitschr. **7**, 337-340, 1906.
— — Phys. Zeitschr. **7**, 630-640, 1906.
— — Phys. Zeitschr. **7**, 650—654, 1906.
M. Levin, Phys. Zeitschr. **7**, 519-521, 1906.
W. H. Logeman, Proc. Roy. Soc. (A) **78**, 212—217, 1905.
A. St. Mackenzie, Phil. Mag. (6) **10**, 538-548, 1905.
W. Marckwald und K. Herrmann, Verh. d. D. phys. Ges. **7**, 227, 1905.
Frl. L. Meitner, Phys. Zeitschr. **7**, 588-590, 1906.
E. Meyer, Verh. d. D. phys. Ges. **8**, 581-589, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 917—920, 1906.
F. Paschen, Phys. Zeitschr. **5**, 160—161, 1904.
R. Pohl, Verh. d. D. phys. Ges. **7**, 457, 1905.
— Ann. d. Phys. **17**, 375, 1905.
J. Precht, Verh. d. D. phys. Ges. **2**, 101—103, 1904.
O. Rosenheim, Chem. News **86**, 247, 1902.
C. Runge und J. Precht, Berl. Ber. **38**, 783-786, 1903.
E. Rutherford, Phil. Mag. (5) **47**, 109, 1899.
— Phys. Zeitschr. **4**, 235-240, 1903.
— Nat. **68**, 366-367, 1903.
— Phil. Mag. (6) **5**, 481—485, 1903.
— Phil. Mag. (6) **10**, 290—306, 1905.
— Phil. Mag. (6) **11**, 166-176, 1906.
— Phys. Zeitschr. **7**, 137—143, 1906.
— Radioactive Transformations, London 1906.
— Phil. Mag. (6) **12**, 348-371, 1906.
— Phil. Mag. (6) **11**, 553—554, 1906.
— Phil. Mag. (6) **12**, 134-146, 1906.
— und H. T. Barnes, Nat. **68**, 622, 1903.
— — Nat. **69**, 126, 1903.
— — Nat. **71**, 151—152, 1904.
— — Phil. Mag. (6) **7**, 202—219, 1904.
— und Miss Brooks, Phil. Mag. (6) **4**, 1—23, 1902.
— und O. Hahn, Phil. Mag. (6) **12**, 371—378, 1906.
H. W. Schmidt, Ann. d. Phys. **21**, 609-664, 1906.
A. Schuster, Nat. **69**, 55, 1903.
F. Soddy, Nat. **71**, 438—439, 1905.

F. Soddy, Nat. **74**, 316—317, 1906.
J. Stark, Phys. Zeitschr. **7**, 892—896, 1906.
R. J. Strutt, Phil. Trans. (A) **196**, 507, 1901.
J. Strutt, Phil. Mag. (6) **6**, 588—589, 1903.
J. J. Thomson, Cambridge Proc. **13**, 49—54, 1905.
— Nat. **71**, 438, 1905.
B. Walter, Ann. d. Phys. **17**, 367, 1905.
— Ann. d. Phys. **20**, 327, 1906.
— und R. Pohl, Ann. d. Phys. **18**, 406, 1905.
O. Wigger, Diss. Göttingen. 62 S. 1905. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 391—433, 1905.
R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **10**, 427—430, 1905.

Schon bald nach der Entdeckung der Becquerelstrahlen hatten Versuche über die Absorbierbarkeit derselben durch verschiedene Medien ergeben, daß dieselben durchaus nicht einheitlicher Natur sind, daß vielmehr der weitaus größte Anteil schon durch sehr dünne Metallschichten vollkommen zurückgehalten wird. Dieser sehr leicht absorbierbare Anteil wurde von Rutherford als α-Strahlung bezeichnet, im Gegensatz zu dem viel durchdringenderen Anteil, der den Namen β-Strahlung erhielt. Letzterer erwies sich als magnetisch und elektrostatisch leicht ablenkbar und es zeigte sich, daß derselbe negative Elektrizität mit sich fortführt und also den Kathodenstrahlen nahesteht. Zu diesen beiden Strahlungen kamen dann später die den Röntgenstrahlen nahe verwandten γ-Strahlen, die ebenfalls aus Ätherimpulsen bestehen sollen, und neuerdings die von J. J. Thomson zuerst nachgewiesenen δ-Strahlen, d. h. β-Strahlen von einer so kleinen Geschwindigkeit, daß sie nicht imstande sind, das Gas, welches sie durchsetzen, in nachweisbarer Weise zu ionisieren.

Man begegnet in der Literatur bisweilen der Bezeichnung „α- und β-Emanation" statt α- und β-Strahlung. Es soll damit zugleich die materielle Natur der Strahlen zum Ausdruck gebracht werden. Da indessen die Bezeichnung „Strahlen" für diese mit großer Geschwindigkeit begabten Massenteilchen sich schon allgemein eingebürgert hat und außerdem das Wort Emanation schon seit langem für ganz bestimmte gasförmige Zerfallsprodukte der Radioelemente eingeführt ist, so wäre zu wünschen, daß diese versuchte Neuerung wieder verschwinden möge, da sie durchaus nicht geeignet ist, klarere Vorstellungen zu erwecken.

Von diesen 3, bezw. 4 Strahlungen sind es die α-Strahlen, welche positive Elektrizität fortführen und die daher den im I. Teile behandelten Kanalstrahlen an die Seite zu setzen sind.

Es wird vielleicht nicht unangebracht sein, wenigstens die verschiedenen radioaktiven Substanzen anzugeben, welche nach dem augen-

blicklichen Stande der Forschung α-Strahlen aussenden, wenn auch auf die radioaktiven Vorgänge natürlich nicht weiter eingegangen werden kann. α-**Strahlen allein** (d. h. nicht gleichzeitig auch β- und γ-Strahlen, wohl aber event. δ-Strahlen) werden ausgesandt vom Uran; Radiothor, Thor X, Thor-Emanation, Thorium B; Radium, Radium-Emanation, Radium A, Radium F (Polonium, Radiotellur); Radioaktinium, Aktinium X, Aktinium-Emanation, α- **und gleichzeitig** β- **und** γ-**Strahlen** senden aus: Thorium C, Radium C, Aktinium B.

Diese Körper sind es also, welche entweder einzeln oder in Gruppen, wie sie ihrer Bildungsweise entsprechen, die bei den folgenden Versuchen verwendeten α-Strahlen geliefert haben.

§ 1. Ionisierungsvermögen.

Die α-Strahlen unterscheiden sich von den β- und γ-Strahlen in erster Linie durch das ihnen innewohnende ganz enorme Ionisierungsvermögen.

Setzt man die durch die γ-Strahlen einer radioaktiven Substanz zwischen zwei parallelen Platten von 5 cm Abstand hervorgebrachte Ionisation $= 1$, so ist die durch die β-Strahlen hervorgerufene Ionisation nahezu $= 100$ zu setzen, und die von den α-Strahlen herrührende gar $= 10000$. **Rutherford** hat berechnet, daß jedes vom Radium selbst ausgesandte α-Teilchen rund 86 000 Ionen in einem Gase erzeugt, bevor es absorbiert ist. Da nun die Anfangsgeschwindigkeit der α-Teilchen des Radiums selbst 0,76 von der Anfangsgeschwindigkeit der vom Radium C ausgesandten α-Teilchen v_0 beträgt $\left(v_0 = 2{,}06 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)$ und, wie **Rutherford** neuerdings gezeigt hat, alle α-Strahlen bei einer Geschwindigkeit von $0{,}43\, v_0$ aufhören, zu ionisieren, so folgt, daß die zur Erzeugung eines Ions erforderliche Energie etwa $3{,}7 \cdot 10^{-11}$ ergs beträgt, was dem freien Durchlaufen von 33 Volt Spannungsdifferenz durch ein Ion entsprechen würde.

Die Ionisation verteilt sich nicht gleichmäßig auf die Wegstrecke, die die α-Strahlen im ganzen im Gasraume zurücklegen, vielmehr nimmt mit abnehmender Geschwindigkeit der α-Strahlen ihr Ionisierungsvermögen pro cm Wegstrecke nicht unwesentlich zu, so daß von einem vom Radium selbst ausgesandten α-Teilchen anfangs etwa 20 000 bis 25 000, gegen Ende sogar gegen 35 000 bis 40 000 Ionen pro cm Wegstrecke gebildet werden, also im letzteren Fall 18—20 000 Zusammenstöße stattgefunden haben. Ferner zeigte **Boltwood**, daß die α-Aktivität der verschiedenen Zerfallsprodukte des Radiums, d. h. die Gesamtzahl Ionen, die ein α-Teilchen erzeugt, bis es vollkommen absorbiert ist, der Strecke (Reichweite, vergl. später § 4), proportional ist, die das

betreffende α-Teilchen in der Luft unter normalen Bedingungen zurückzulegen vermag. Ein vom Radium C ausgesandtes α-Teilchen, welches eine Reichweite von etwa 7 cm hat, erzeugt also doppelt so viele Ionen, wie ein vom Radium ausgesandtes α-Teilchen, d. h. also etwa 170 000 Ionen, die ebenfalls etwa umgekehrt proportional der Geschwindigkeit auf die einzelnen Zentimeter des durchlaufenen Weges sich verteilen.

Strutt stellte ferner fest, daß bei verschiedenen Gasen die Ionisation sehr nahe proportional der Dichte derselben ist. Nur Wasserstoff machte eine Ausnahme, indem die in ihm beobachtete Ionisation sehr viel größer war, als seiner Dichte entsprechen würde. Rutherford konnte zeigen, daß dieses Proportionalitätsgesetz zwischen der Ionisation und der Dichte eine Folge der ungleichen Absorption der α-Strahlen war, da z. B. die Gesamtzahl Ionen, welche die vom Uran ausgesandten α-Strahlen erzeugen, bei vollkommener Absorption derselben in den verschiedenen Gasen nahezu die gleiche ist, woraus der wichtige Schluß zu ziehen ist, daß auch zur Erzeugung eines Ions in den verschiedenen Gasen nahezu die gleiche Energie erforderlich ist. Bragg zeigte neuerdings, daß die Ionisation in verschiedenen Gasen eine verschiedene ist.

Die Ionisation eines Gases durch die α-Strahlen ist nun aber von wesentlich anderer Art, als die durch die β-, γ- oder X-Strahlen hervorgerufene, welch' letztere 3 Strahlenarten sich wiederum gleich verhalten. Herr F. Harms hat in diesem Jahrbuch, Band **3**, S. 333, auf diese Verhältnisse bereits in seinem Referate über die Wiedervereinigung der Gasionen hingewiesen, es wird aber wohl nicht überflüssig sein, auf dieselben der Vollständigkeit halber nochmals zurückzukommen. Bei der Ionisation von Gasen durch β-, γ- oder X-Strahlen wird ein Elektron mit solcher Geschwindigkeit fortgeschleudert, daß es sich im allgemeinen nicht wieder mit seinem Ursprungsmolekül vereinigt; dieses äußert sich bei der Bestimmung des Sättigungsstromes darin, daß bei genügender Spannung alle gebildeten Ionen durch den Strom fortgeführt werden und die Sättigungsstromstärke scharf erhalten wird.

Anders ist aber der Verlauf des Eintretens des Sättigungszustandes, wenn die Ionisation durch α-Strahlen bewirkt wird. Hier bringt eine entsprechend hohe angelegte Spannung den Sättigungsstrom noch lange nicht vollständig hervor (es fehlen bis zu 20—30 Prozent), obgleich sich zeigen läßt, daß das Verschwinden von Ionen durch die allgemeine, früher allein berücksichtigte Wiedervereinigung ganz zu vernachlässigen ist. Die Ursache liegt hier in dem Umstande, daß die Elektronen bei der Ionisation durch die α-Strahlen sich im allgemeinen nicht über die gegenseitige Wirkungssphäre hinaus von den Ursprungs-

molekeln entfernen, so daß sie, wenn nicht ein sehr starkes Feld sie aus ihrem Verbande losreißt, sofort wieder zu demselben neutralen Molekül zurückkehren. Man könnte diese Wiedervereinigung der Ionen bei nur partieller Trennung (initial recombination) im deutschen vielleicht als „Rückbildung" bezeichnen. Die Schwierigkeit, mit der der Sättigungszustand eintritt, ist bei den α-Strahlen um so größer, je dichter das Gas ist; auch bei den β-, γ- und X-Strahlen wird diese Wirkung bei größerer Gasdichte merklicher.

Die Rückbildung der Ionen ist ferner um so stärker, je kleiner die Geschwindigkeit des α-Teilchens ist, d. h. bei kleinerer Geschwindigkeit des α-Teilchens ist auch die Geschwindigkeit des ausgesandten Elektrons kleiner. Außerdem ist die Rückbildung proportional der in einer Sekunde gebildeten Ionenzahl, und nicht, wie die allgemeine Wiedervereinigung, proportional dem Produkt aus den vorhandenen positiven und negativen Ionen. Auch von der Form des Ionisierungsraumes ist dieselbe natürlich unabhängig; sie ist dagegen dem Druck direkt proportional und ändert sich beträchtlich mit der Natur des Gases.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Ansicht liefert ein früherer Versuch Rutherfords, wonach in einem Gase der Sättigungsstrom leichter zu erhalten ist, wenn man dasselbe von dem ionisierenden Uranpräparate wegleitet und in einem besonderen Raume untersucht. Hier war die Rückbildung der Ionen während der Überführung des Gases schon vor sich gegangen und es kam dann nur noch die allgemeine Wiedervereinigung in Betracht.

Die α-Strahlen rufen auch Schwärzungen einer photographischen Platte hervor, doch ist diese Wirkung bei weitem nicht so stark, wie die der β-Strahlen. Aus diesem Grunde werden die Eigenschaften der α-Strahlen vornehmlich auf Grund von Ionisationsmessungen untersucht, während die der β-Strahlen in erster Linie mit Hilfe photographischer Aufnahmen. Was die Empfindlichkeit der beiden Methoden anlangt, so übertrifft die elektrische die photographische bei weitem; sie ist der letzteren vornehmlich aus dem Grunde vorzuziehen, weil die elektrischen Messungen lange nicht so zeitraubend sind, wie die photographischen, und die elektrischen Messungen viel größerer Variationen fähig sind. Immerhin ist die photographische Methode z. B. unentbehrlich bei Untersuchungen im Vakuum, wo sie der elektrischen Methode, sie ergänzend, an die Seite tritt. Die photographische Wirkung der α-Strahlen nimmt bedeutend ab, sobald die Geschwindigkeit derselben auf etwa $1{,}2 \cdot 10 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ gesunken ist, und sie hört vollständig auf (ebenso wie die

ionisierende und die Lumineszenzwirkung) bei einer Geschwindigkeit von $8,9 \cdot 10^8 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}$ (Rutherford).

§ 2. Lumineszenzerregungsvermögen.

Auch ein sehr beträchtliches Lumineszenzerregungsvermögen ist den α-Strahlen eigentümlich, sowohl an festen, wie auch an gasförmigen Körpern.

Von den festen Körpern zeichnet sich das hexagonale Zinksulfid, das auch den Namen Sidotblende führt, dadurch aus, daß die an ihm durch die α-Strahlen erregte Leuchtwirkung durchaus nicht, wie bei allen anderen Substanzen, auf einer gleichmäßigen Erhellung der bestrahlten Fläche beruht, sondern daß die dem unbewaffneten Auge gleichförmig erscheinende Helligkeit bei etwa 20facher Vergrößerung sich in eine Unzahl von Lichtblitzen auflösen läßt, die sofort nach ihrem Erscheinen wieder verschwinden, um an anderen Stellen von neuem wieder zu erscheinen. Nach Crookes, der diese Beobachtung zuerst gemacht hat, wird dieses Leuchten des Zinksulfidschirmes als Szintillieren bezeichnet. Etwa gleichzeitig machten auch Elster und Geitel dieselbe Beobachtung, doch wurde sie erst später von ihnen veröffentlicht. Becquerel will diese Lichtblitze als Begleiterscheinung mechanischer Zertrümmerungen der Sulfidkristalle ansehen, während Wood zeigte, daß die Leuchtdauer der Lichtblitze nur etwa $^1/_{20\,000}$ Sekunde beträgt, so daß wir es auf keinen Fall mit einer Art von Tribolumineszenz der Zinksulfidkristalle zu tun haben können, da dieselbe von sehr viel längerer Dauer ist. Durch photographische Daueraufnahmen bei 20facher Vergrößerung ergab sich, daß bei weitem nicht alle Sulfidkristalle unter der Einwirkung der α-Strahlen aufgeleuchtet waren, so daß wahrscheinlich nur den Kristallen die Fähigkeit, Lichtblitze auszusenden, innewohnt, die Spuren von Verunreinigungen enthalten.

Das gleichzeitige Aufhören der ionisierenden, photographischen und lumineszenzerregenden Wirkung legt es nach Rutherford nahe, daß alle drei Wirkungen auf derselben Ursache, nämlich der Ionenbildung durch die α-Strahlen, beruhen. Wahrscheinlich wird immer dieselbe Energie verbraucht, um ein Ion zu bilden, mag der Körper fest, flüssig oder gasförmig sein. Sobald daher der Schwellenwert der Geschwindigkeit oder der Energie der α-Strahlen unterschritten ist, hört das Ionisierungsvermögen derselben auf, und somit auch im vorliegenden Falle das auf Ionisierung beruhende Szintillieren.

Crookes und Dewar untersuchten den Einfluß großer Kälte auf

das Szintillieren eines Blendeschirmes und fanden, daß, wenn nur das Radiumsalz durch flüssige Luft gekühlt wurde, während der Schirm auf Zimmertemperatur blieb, keine Veränderung des Szintillierens bemerkbar war. Wurde dagegen auch der Schirm abgekühlt, so nahmen die Szintillationen in dem Maße ab, wie derselbe kälter wurde und schließlich verschwanden dieselben vollständig.

Im Vakuum untersucht, war das Szintillieren infolge fehlender Absorption noch lebhafter, als in Luft von Atmosphärendruck. Auch Baryumplatincyanür, Willemit und andere Substanzen leuchten unter dem Einfluß der α-Strahlen, aber nur mit allgemeiner Helligkeit. Einige Sorten von Diamanten lassen sich von den übrigen Edelsteinen mit Hilfe der α-Strahlen leicht unterscheiden, da sie unter ihrer Wirkung lebhaft fluoreszieren.

Aber nicht nur gewisse fremde Körper lumineszieren unter dem Einfluß der α-Strahlen, sondern auch die Radiumsalze selbst sind gewöhnlich selbstleuchtend und zwar um so stärker, je weniger rein das Radiumsalz ist. Reines Radiumbromid leuchtet spontan nur sehr schwach. Das von einem Radiumsalz ausgesandte Licht wurde von dem Ehepaar Huggins untersucht, leider führten die Untersuchungen aber zunächst zu einem falschen Ergebnis.

Die Untersuchungen über den Zerfall der Radiumemanation hatten es wahrscheinlich gemacht, daß hierbei Helium entsteht — und es wurde die Vermutung ausgesprochen, ob vielleicht die α-Teilchen solche Heliumatome sind. Es war also nichts natürlicher, als daß das Eigenlicht des Radiums zunächst als das Licht der α-Heliumatome angesehen wurde. Das Ehepaar Huggins deutete daher ein von ihnen mit einem Quarzspektrographen aufgenommenes Spektrum, welches Andeutungen eines Linienspektrums zeigte, als Heliumspektrum, trotzdem die Hauptlinien des Heliums fehlten, und trat mit dieser unrichtigen Beobachtung sofort an die Öffentlichkeit. Erst später, bei genauerer Ausmessung des Apparates und des Spektrums zeigte sich, daß nicht das Heliumspektrum, sondern das Stickstoff-Bandenspektrum vorlag. Leider ist aber dieses Versehen in verschiedene Bücher, die die Radioaktivität behandeln, übergegangen, trotzdem dasselbe in einem Nachtrag zu der ersten Veröffentlichung schon berichtigt wurde.

Die Emission des N_2-Bandenspektrums der Luft wurde später auch von Walter und Pohl, Himstedt und Meyer an einem Radiumpräparat nachgewiesen, und zwar findet dieselbe bis in einige Entfernung von dem Radiumsalze statt. Walter, Pohl, Marckwald und Herrmann zeigten, daß auch in der Nähe von Radiotellur die Luft leuchtet.

Nach Walter ist das Spektrum auch hier wieder das Bandenspektrum des N_2. Crookes und Dewar fanden, daß keine Lichtemission mehr stattfindet, wenn sich das Radiumsalz im Vakuum befindet. Nach Stark muß ein Gas in der Nähe einer stark radioaktiven Substanz, bei der aber nur die α-Teilchen wegen ihres großen spezifischen Ionisierungsvermögens in Betracht kommen, da Ionisierung, also auch Wiedervereinigung, stattfindet, sein Bandenspektrum emittieren.

Eine Veränderung der Helligkeit des ausgesandten Lichtes durch Anwendung eines elektrischen Feldes konnte nicht beobachtet werden (Stark). Der Träger des Bandenspektrums muß also wieder ungeladen sein. Die Konstanz der Helligkeit läßt ferner noch einen wichtigen Schluß über die Art der Ionisation durch die α-Strahlen zu. Bragg und Kleeman hatten gefunden, daß die α-Teilchen größtenteils nur partiell ionisieren. Im vorliegenden Falle haben wir eine Bestätigung dieser partiellen Ionisation, da anderenfalls eine gewisse Anzahl Ionen durch das Feld entfernt worden wäre und so die Zahl der Wiedervereinigungen abgenommen haben müßte, was wiederum eine Helligkeitsabnahme des ausgesandten Lichtes zur Folge gehabt hätte. Ein den α-Strahlen charakteristisches Linienspektrum wurde bisher noch nicht erhalten. Sollte ein solches sich tatsächlich einmal darbieten, so ist zu erwarten, daß dasselbe den Dopplereffekt in ganz besonderer Stärke zeigt. Gleichzeitig wäre damit jeder Zweifel über die Natur der α-Strahlen (Helium?) beseitigt.

§ 3. Elektrostatische und magnetische Ablenkung, Ladung.

Ähnliche Schwierigkeiten, wie sie die Kanalstrahlen magnetischen sowie elektrostatischen Kräften gegenüber anfangs zeigten, boten auch die α-Strahlen dar, vor allem aus dem Grunde, weil man zunächst noch nicht im Besitze genügend starker Präparate war, um Wirkungen zu erhalten, die zuverlässige eindeutige Schlüsse zu ziehen erlaubten. Rutherford gelang es aber schließlich, mit einem Radiumpräparate von der Aktivität 19 000 (bezogen auf Uran $= 1$) in einem starken Magnetfelde mit Hilfe eines mit vielen engen parallelen Schlitzen versehenen Apparates durch Messen der Ionisation, welche die α-Strahlen nach dem Passieren derselben noch hervorbringen, nachzuweisen, daß dieselben wirklich eine Ablenkung erfahren, und zwar konnte gleich konstatiert werden, daß bei genügender magnetischer Feldintensität alle α-Strahlen abgelenkt wurden. Dadurch, daß die Schlitze alle in demselben Sinne zur Hälfte mit einem Schirm aus Messingblech be-

deckt wurden, konnte dann die Richtung der Ablenkung unzweideutig festgelegt werden; dieselbe entsprach einer bewegten positiven Ladung.

Auch die elektrostatische Ablenkbarkeit der α-Strahlen wurde zunächst von Rutherford nachgewiesen, wenn dieselbe sich auch als noch schwieriger ausführbar erwies, als die magnetische. Durch Kombination dieser beiden Beobachtungen fand Rutherford $\frac{e}{m} = 6 \cdot 10^3$ abs. Einheiten und $v = 2{,}5 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ für die schnellsten α-Strahlen vom Radium.

Becquerel wies darauf mit Hilfe der photographischen Methode ebenfalls die magnetische Ablenkbarkeit der α-Strahlen nach, indem er das Radiumsalz in einer schmalen Rinne in einem Bleiklotz ausbreitete, über demselben einen Schirm mit einem Schlitz parallel der Rinne anbrachte und eine photographische Platte schräg zum Schirm und senkrecht zum Schlitz aufstellte. Es wurde dann auf der Platte bei Anwendung eines starken Magnetfeldes eine feine schwach gekrümmte, vollkommen scharfe Linie erhalten, welche ebenfalls im Sinne positiver Ladung der Teilchen verlief. Becquerel hatte anfänglich aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß der Krümmungsradius der Bahn der α-Teilchen im Magnetfelde, oder vielmehr das Produkt $R \cdot H = \frac{m}{e} \cdot v$ mit zunehmender Entfernung von der Strahlungsquelle zunimmt und zur Erklärung angeführt, daß vielleicht auf dem Wege durch das Gas eine Anlagerung von Luftmolekeln stattfände. Nachdem von Bragg und Rutherford neuerdings auf Grund der genaueren Kenntnis der Gesetze der Absorption der α-Strahlen eine andere Erklärung gegeben war, die darauf basierte, daß die α-Strahlen bei Becquerels Versuchen aus verschiedenen Tiefen der radioaktiven Substanz stammten und so eine verschiedene Anfangsgeschwindigkeit besaßen und daß gleichzeitig auf der photographischen Platte nicht die Bahn der einzelnen α-Teilchen aufgezeichnet wurde, sondern vielmehr die Endpunkte der Bahnen der verschiedenen α-Teilchen, kommt Becquerel auf Grund neuer Versuche und genauerer Ausmessungen der früher verwendeten Apparatdimensionen zu dem Schluß, daß der Krümmungsradius keine Zunahme erfährt und auch früher nicht erfahren hatte, daß also die α-Teilchen auf ihrer Bahn keine Veränderungen erleiden.

Eine erneute Bestimmung der spezifischen Ladung und der Geschwindigkeit der α-Strahlen wurde darauf von Des Coudres mit reinem $RaBr_2$ ausgeführt, welcher die α-Strahlen im Vakuum auf eine photo-

graphische Platte einwirken ließ; derselbe erhielt aus der magnetischen und der elektrostatischen Ablenkung die Werte: $\frac{e}{m} = 6{,}4 \cdot 10^3$ abs. E. und $v = 1{,}65 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ in naher Übereinstimmung mit den obigen Werten Rutherfords. Mackenzie bestimmte ebenfalls die magnetische und elektrostatische Ablenkung nach einer Methode, die auf einer Kombination der Szintillations- mit der photographischen Methode beruht. Die von einer dicken Schicht Radiumsalz ausgesandten α-Strahlen wurden im magnetischen sowie im elektrostatischen Felde verschieden weit abgelenkt und es wird für wahrscheinlich gehalten, daß dieselben sich nur hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit voneinander unterscheiden. Unter der Annahme, daß $\frac{e}{m}$ unveränderlich ist, ergab sich ein wesentlich kleinerer Wert, als der sonst bestimmte, nämlich $\frac{e}{m} = 4{,}6 \cdot 10^3$ abs. E., v wurde zu $1{,}37$—$1{,}96 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ gefunden.

Bei allen diesen früheren Messungen wurden dickere Schichten eines Radiumsalzes im radioaktiven Gleichgewicht als Strahlungsquelle verwendet.

Nun zeigten aber Bragg und Kleeman, daß die Natur der von den verschiedenen Zerfallsprodukten des Radiums ausgesandten α-Strahlen insofern eine verschiedene ist, als dieselben je nach dem strahlenden Produkte mit einer ganz bestimmten für dasselbe charakteristischen Geschwindigkeit ausgesandt werden. Hat man also ein Gemisch von verschiedenen Zerfallsprodukten des Radiums, so ist schon aus diesem Grunde keine einheitliche α-Strahlung möglich.

Bei dickeren Schichten der strahlenden Substanz hat man außerdem noch zu berücksichtigen, daß die Strahlen schon in derselben, da sie aus verschiedenen Tiefen kommen, verschieden stark absorbiert werden, und somit selbst bei einer einheitlichen strahlenden Substanz doch schon unmittelbar nach dem Austreten aus derselben verschiedene Geschwindigkeiten besitzen müssen. Bei Anwendung dickerer als molekularer Schichten als strahlenden Körper konnte man also keine einheitlichen Werte für die Geschwindigkeit der α-Strahlen erwarten. Um eine homogene α-Strahlung zu erhalten, hatte Rutherford ein kurzes Stück Draht der Radiumemanation ausgesetzt, welches nach Verlauf von 15 Minuten nach Entfernung von derselben in der Hauptsache nur noch *RaC* als unendlich dünnen Belag enthielt und daher eine homogene

Strahlung aussenden sollte. Rutherford fand hier auf photographischem Wege tatsächlich, daß die α-Strahlen homogen waren, d. h. daß sie alle dieselbe Anfangsgeschwindigkeit besaßen und durch einen absorbierenden Schirm alle den gleichen Geschwindigkeitsverlust erlitten, da im Magnetfelde keine Dispersion konstatiert werden konnte.

Der Krümmungsradius der Bahn der α-Strahlen des *RaC* beträgt nach Rutherford in einem Felde von 10 000 abs. Einheiten 40,6 cm. (Die β-Strahlen mit $v = 2{,}5 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ würden in diesem Felde eine Bahn mit einem Krümmungsradius von etwa 0,2 cm beschreiben.)

Ganz jüngst hat Rutherford für Radium und Aktinium und mit O. Hahn für Thorium die Frage wieder aufgenommen, ob die Masse der α-Strahlen der verschiedenen Zerfallsprodukte nach dem Passieren von dünnen Metallschichten sich geändert hat, oder nicht. Dieselben untersuchten wieder die magnetische und elektrostatische Ablenkung der α-Strahlen in einem sehr hohen Vakuum mit Hilfe der photographischen Aufnahme. Die für die verschiedenen Produkte erhaltenen Werte schwanken zwischen 4,7 und $5{,}6 \cdot 10^3$ abs. E. Da die Bestimmung der Werte für die α-Strahlen von *RaC* am genauesten ausgeführt werden konnte, wird auch der für dieselben erhaltene Wert, der nahezu in der Mitte der obigen Grenzwerte liegt, als der genaueste angesehen, nämlich $\frac{e}{m} = 5{,}07 \cdot 10^3$ abs.E. (der Fehler soll hier nicht größer als 2 Proz. sein). Die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen vom *RaC* wurde $= 2{,}06 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ gefunden.

Hiermit ist also der Nachweis erbracht, daß überall, wo wir α-Strahlen begegnen, dieselben ganz gleicher Natur sind und daß ihre Natur, d. h. ihre spezifische Ladung $\frac{e}{m}$, beim Passieren beliebig dicker Metallfolien (oder Gasstrecken) keine Änderung erfährt. Was sich beim Durchdringen der Materie ändert, ist nur die Geschwindigkeit, worauf wir bei der Besprechung der Absorptionsverhältnisse derselben noch genauer einzugehen haben.

Wigger findet dagegen, daß die α-Strahlen des Radiotellurs nicht mit denen des Radiums identisch sind, da deren Masse sehr groß gefunden wurde.

§ 4. Absorption der α-Strahlen.

A. In festen Körpern. Durch Bestimmung der Absorption der α-Strahlen der verschiedenen radioaktiven Körper, die von Substanz zu Sub-

stanz merkliche Unterschiede aufweist, ist es uns möglich, diese Körper voneinander zu unterscheiden. Für die α-Strahlen des Radiums gilt sehr nahe das gewöhnliche Absorptionsgesetz: $i = i_0 \cdot e^{-kd}$; dabei werden von 0,04 mm dicker *Al*-Folie die α-Strahlen vollständig zurückgehalten.

Bei den α-Strahlen des Poloniums dagegen nimmt die Intensität derselben sehr viel schneller ab, als dem obigen Gesetze entsprechen würde, d. h. k nimmt mit zunehmender absorbierender Schichtdicke ebenfalls beträchtlich zu (Rutherford und Miss Brooks, Frau Curie, Wigger). Aluminiumfolie, Blattgold, Zinnfolie ergaben alle das gleiche Resultat und zwar wurden die von den aktiven Beschlägen von Thor und Radium ausgesandten α-Strahlen am wenigsten absorbiert, dann folgten Thor, Radium, Polonium und schließlich als am wenigsten durchdringend die α-Strahlen des Urans; fast immer nimmt aber die Strahlungsintensität schneller ab, als dem Exponentialgesetz mit konstantem k entsprechen würde. Der Mechanismus der Absorption der α-Strahlen ist nun durch Absorptionsmessungen in Gasen wesentlich klargelegt worden.

B. In Gasen. Auch von Gasen unter Atmosphärendruck werden die α-Strahlen verhältnismäßig leicht absorbiert. So vermögen die am weitesten vordringenden α-Strahlen vom Thorium C doch nur bis auf eine Entfernung von 8,6 cm vom Präparate zu ionisieren, darüber hinaus hört jede Wirkung derselben und daher auch ihr Nachweis vollkommen auf.

Verwendet man für die Absorptionsmessungen eine größere strahlende Fläche, welche α-Strahlen ungehindert nach allen Richtungen hin aussendet, so gilt wieder sehr nahe das Exponentialgesetz. Dabei ist die Absorption in den verschiedenen Gasen um so geringer, je kleiner deren Dichte ist; Proportionalität zwischen Absorption und Dichte besteht aber nicht für alle Gase; die größten Abweichungen zeigt der Wasserstoff; die Absorption erwies sich aber dem Druck direkt proportional.

Die Reihenfolge des Durchdringungsvermögens der verschiedenen Strahlen ist hier wieder dieselbe, wie bei der Absorption durch feste Körper.

Einen bedeutenden Schritt weiter sind wir gekommen durch die Untersuchungen von Bragg und Kleeman, welche eine neue Theorie des Absorptionsmechanismus der α-Strahlen ausgearbeitet haben. Während z. B. bei den β-Strahlen Absorption und Ionisation dadurch stattfinden, daß ein β-Teilchen mit einer Gasmolekel zusammenstößt und im allgemeinen eine beträchtliche Richtungsänderung seiner Flugbahn erleidet, findet bei den α-Strahlen die Ionisation eines Gases im wesent-

lichen nur auf Kosten eines gewissen relativ kleinen Energieverlustes statt, eine Richtungsänderung ihrer Bahn erleiden dieselben dagegen nur in sehr geringem Grade, die α-Strahlen zeigen nur eine sehr geringe „Streuung".

Zur genauen Prüfung der Absorptionsverhältnisse verwendeten Bragg und Kleeman und später auch andere nach ihrem Vorbilde erstlich nicht eine größere strahlende Fläche, sondern ein nahezu paralleles Strahlenbündel und zweitens möglichst dünne strahlende Schichten.

Durch Verwendung von parallelen Strahlenbündeln war es ihnen möglich, die α-Strahlen tatsächlich an verschiedenen Stellen ihrer Bahn zu untersuchen, da dieselben bei derselben Anfangsgeschwindigkeit alle dieselbe Wegstrecke in derselben Richtung zurückgelegt hatten und sich keine Strahlen aus anderen Richtungen mit verschiedenen Wegstrecken sich ihnen überlagern konnten.

Möglichst dünne aktive Schichten wurden verwendet, damit nicht α-Strahlen in die Luft gelangten, die schon eine gewisse Schicht Materie durchsetzt und daher schon eine gewisse Absorption erlitten hatten.

Bei einer nahezu nur molekularen Schichtdicke mußten alle α-Strahlen mit der Geschwindigkeit in den Gasraum austreten, die für die betreffende strahlende Substanz charakteristisch ist.

Es wurden folgende Resultate erhalten. Hat man es mit einer einheitlichen strahlenden Substanz zu tun, z. B. mit *RaC*, wie man es auf einem dünnen Drahte dadurch erhält, daß man denselben negativ geladen genügend lange der Radiumemanation aussetzt und nach dem Entfernen von derselben noch etwa 15 Minuten wartet, damit das *RaA* zerfallen ist, so beobachtet man bei Atmosphärendruck in Luft, wenn man sich der strahlenden Substanz langsam nähert, in 7 cm Entfernung von derselben entweder, daß eine anfangs schwache, aber schnell zunehmende Ionisation des Gasraumes stattfindet, oder daß eine photographische Platte in dieser Entfernung einen schwachen Eindruck erhält, oder endlich, daß auf einem Zinksulfidschirm die ersten Lichtblitze auftreten. Bei weiterer Annäherung erreicht die Ionisation rasch ein Maximum bei etwa 6 cm, um bei noch weiterer Annäherung zunächst rasch, später langsamer abzunehmen. Die photographische sowie die Phosphoreszenzwirkungen nehmen zwar ebenfalls beträchtlich zu, doch lassen dieselben die obigen Intensitätsunterschiede nicht erkennen. Ähnlich wie beim *RaC* wurde auch für die übrigen radioaktiven Körper die maximale Entfernung in Luft (die Reich- oder Ionisierungsweite, vergl. auch Bd. 3, S. 309, 1906 dieses Jahrbuches) bestimmt, bis zu welcher sich dieselben durch ihre obigen drei Wirkungen nachweisen ließen.

Es ergab sich:

Radioaktive Substanz	Reichweite	Beobachter
Radium	3,5 cm	Bragg und Kleeman
Radium-Emanation	4,23 „	„ H. W. Schmidt
Radium A	4,83 „	„ „
Radium C	7,06 „	Bragg und Kleeman
Radium F (Polonium)	3,85 „	Levin
Radiothor	3,9 „	Hahn
Thor X	5,7 „	„
Thor-Emanation	5,5 „	„
Thor B	5,0 „	„
Thor C	8,6 „	„
Radioaktinium	4,8 „	„
Aktinium X	6,55 „	„
Aktinium-Emanation	5,8 „	„
Aktinium B	5,50 „	„
Uran (indirekt bestimmt)	3,43 „	Bragg.

Die größte Reichweite besitzen also die α-Strahlen des Thor C mit 8,6 cm. Der Unterschied der Reichweiten ist am größten bei den Thorprodukten, nämlich 4,7 cm, bei der Radiumklasse beträgt derselbe 3,56 cm, bei der des Aktiniums nur 1,75 cm; das letztere sendet also die homogensten α-Strahlen aus.

Hat man nun nicht nur eine einzige radioaktive Substanz für sich, sondern z. B. ein dünn ausgebreitetes Radiumsalz im radioaktiven Gleichgewicht, so lagern sich die Wirkungen der einzelnen Strahlenarten einfach übereinander, was sich in den Ionisationskurven dadurch äußert, daß immer bei dem Eintreten einer neuen Strahlenart in den Untersuchungsraum die Neigung gegen die Ionisationsachse bei der graphischen Auftragung von Ionisation und Abstand von der Strahlenquelle einen merklich größeren Betrag erlangt.

Noch verwickelter erscheinende Kurven erhält man, wenn man nur sehr dünne (molekulare) Schichten anwendet. Diese letzteren Kurven lassen sich aber, wie Bragg gezeigt hat, auch leicht in die obigen Kurven für die reinen Elemente und Zerfallsprodukte zerlegen.

Es wäre nun das Natürlichste, anzunehmen, daß entweder die Energie der α-Strahlen an den obigen Grenzpunkten, wo die Wirkung derselben aufhört, gerade erschöpft ist, oder daß die Anzahl der α-Teilchen auf ihrem Wege durch die Luft oder die Aluminiumfolien ganz bedeutend, etwa unter 1 Proz., abgenommen hat. Dem ist aber durchaus nicht so. Erstlich zeigte sich, daß die Anzahl der α-Teilchen keine Abnahme

erlitten hatte, da die Ionisierungskurven nach dem Durchdringen einiger oder mehrerer Aluminiumfolien genau denselben Verlauf und genau dieselbe Höhe über der Abstandsachse hatten, nur daß eine Parallelverschiebung in Richtung der abnehmenden Abstandsachse, entsprechend der eingetretenen Geschwindigkeitsabnahme, stattgefunden hatte. Ferner konnte Rutherford durch magnetische Beeinflussung der α-Strahlen von Radium C im Vakuum zeigen, indem er dieselben eine verschiedene Anzahl von dünnen Aluminiumfolien durchdringen ließ, daß ihre verschiedenen Wirkungen aufhören, sobald ihre Geschwindigkeit auf 43 Proz., ihre Energie also auf etwa 18 Proz. des anfänglichen Wertes ($4{,}5 \cdot 10^{-6}$ ergs), also auf $8{,}1 \cdot 10^{-7}$ ergs gesunken war, während zur Erzeugung eines Ions nur $3{,}7 \cdot 10^{-11}$ ergs (entspr. 33 Volt Potentialdifferenz) erforderlich sind. Da die Versuche im Vakuum ausgeführt dieselben Resultate wie in Luft ergaben, wobei eine Aluminiumfolie von 0,0003 cm Dicke in ihrem Absorptionsvermögen 0,5 cm Luft (Rutherford) entsprach, so folgt, daß tatsächlich die Geschwindigkeit der α-Strahlen beim Aufhören ihrer Wirkungen noch einen ganz enormen Betrag, nämlich $8{,}2 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, besitzen muß. Wenn sich auch aus der Form der Ionisationskurven unzweideutig ergibt, daß die α-Strahlen mit abnehmender Geschwindigkeit, besonders gegen Ende ihrer beobachtbaren Bahn, stärkere Ionisatoren werden, so bedarf doch der Punkt noch der Aufklärung, was wird aus der den α-Strahlen nach dem Zurücklegen ihrer Reichweite (in Luft oder im Vakuum) noch innewohnenden Energie, die noch rund 1000 mal so groß ist, als etwa die den Wasserstoffkanalstrahlen innewohnende Energie bei 500 Volt Kathodenfall $\left(v \text{ hier} = 3 \cdot 10^7 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)$.

Als wichtigstes Resultat der Absorption der α-Strahlen in Gasen und festen Körpern folgt demnach, daß nur die Geschwindigkeit der α-Strahlen, nicht aber ihre Natur, d. h. ihre spezifische Ladung $\frac{e}{m}$ geändert wird.

Das Absorptionsvermögen der verschiedenen Atome ist eine additive Größe, es ist nahezu proportional der Quadratwurzel aus ihren Atomgewichten und unabhängig von Druck und Temperatur.

§ 5. Wärmewirkungen der α-Strahlen.

Im Jahre 1903 machten Curie und Laborde die wichtige Entdeckung, daß das Radium immer eine höhere Temperatur (bis zu 3^0)

als seine Umgebung besitzt und die genauere Untersuchung ergab, daß 1 gr Radium (dasselbe 2wertig und sein Atomgewicht = 225 angenommen), in jeder Stunde etwa 100 Cal (Curie, Laborde), 113,3 Cal (Precht), 117 Cal (Ångström) ohne äußere Energiezufuhr abgibt. Vor allem Rutherford und Barnes haben diese Erscheinung genauer untersucht und gefunden, daß jedes der α-Strahlen aussendenden Zerfallsprodukte eine seiner α-Aktivität proportionale Wärmemenge entwickelt. Da durch Umgeben des Radiumsalzes mit dicken Bleischirmen die Wärmeabgabe keineswegs beeinflußt wurde, so konnte zunächst die Einstrahlung von Energie in Form einer der radioaktiven ähnlichen Strahlung, für welche die radioaktive Substanz ein ganz besonders großes Absorptionsvermögen besitzen mußte, nicht stattgefunden haben. Wollte man seine Zuflucht nicht zu ganz hypothetischen, von außen kommenden Energieströmen nehmen, so blieb schließlich nur die Erklärung übrig, daß die Wärmeentwicklung eine Folge der Absorption der α-Strahlen im Präparate ist, deren ganz enorme Energie, wie sich zeigen ließ, leicht für die beobachtete Energieabgabe aufkommt.

Nicht nur das Radium muß, wenn diese Erklärungsweise richtig ist, beständig eine seiner α-Aktivität proportionale Wärmemenge produzieren, sondern auch die übrigen Radioelemente. Es scheint, daß noch keine einwandfreien positiven Resultate in dieser Richtung erhalten worden sind.

§ 6. Sekundärstrahlen.

Daß die α-Strahlen Sekundärstrahlen erregen, schloß Frau Curie beim Polonium aus der Tatsache, daß zwei Schichten verschiedener Metalle die α-Strahlen in verschiedener Weise absorbierten, je nach der Reihenfolge, in der die Metalle durchsetzt wurden. Auch Becquerel erhielt beim Bedecken von Polonium mit dünnen Metallfolien auf einer photographischen Platte noch in Entfernungen vom Präparate intensive Eindrücke, in denen die α-Strahlen sicherlich keine Wirkungen mehr hervorgebracht haben konnten.

E. Meyer hält es nicht für notwendig, diese Versuche der Frau Curie durch Sekundärstrahlen zu erklären, vielmehr sollen dieselben sich einfach auf Grund der Annahme erklären lassen, daß Ionisation und Absorption einander proportional sind.

Kučera und Mašek sind der Ansicht, daß das Auftreten einer diffusen Zerstreuung der α-Strahlen beim Durchgange durch eine Metallschicht die Erscheinungen zu erklären imstande ist; das Zerstreuungsvermögen der Metalle ist vielleicht proportional der Quadratwurzel aus

ihrem Atomgewichte. Das Vorhandensein einer die Luft in merklichem Maße ionisierenden Sekundärstrahlung der α-Strahlen wird auch hier wieder bezweifelt.

Für das Vorhandensein einer langsamen Sekundärstrahlung sprechen dagegen Versuche von W. H. Logeman, welcher durch Beobachtung der Aufladung einer mit einem Quadrantenelektrometer verbundenen *Cu*- oder *Al*-Platte durch eine Poloniumplatte in einem Magnetfelde oder außerhalb desselben, gleichzeitig auch deren Vorzeichen bestimmte und zu dem Resultate kam, daß dieselben negative Elektrizität mit sich führen.

Man sieht also, daß hier weitere Versuche zur Aufklärung der Widersprüche erforderlich sind.

§ 7. α-Teilchen und *He*-Atom.

Rutherford und Rutherford und Hahn zeigten, daß die Masse der α-Teilchen von den verschiedenen Zerfallsprodukten des Radiums, sowie vom Aktinium *B* und Thorium *C* die gleiche ist, und zwar wird als zuverlässigster Wert $\frac{e}{m} = 5{,}07 \cdot 10^3$ EME. angesehen bei einer Anfangsgeschwindigkeit für $RaC = 2{,}06 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Es fragt sich nun, ist das α-Teilchen ein Atom eines bekannten chemischen Elementes, oder haben wir es hier mit einem neuen Körper zu tun?

Am nächsten steht dem obigen Werte für $\frac{e}{m}$ der bei der Elektrolyse für das Wasserstoffion gefundene, nämlich rund 10^4 EME. Da das Wasserstoffion als Wasserstoffatom mit der positiven Elementarladung aufgefaßt wird, so ist für das *H*-Atom $\frac{e}{m} = 10^4$.

Ferner ist das Heliumatom in Betracht zu ziehen, welches in bezug auf Wasserstoff $= 1$ ein Atomgewicht $= 3{,}96 \backsim 4$ besitzt. Wenn das *He*-Atom ebenfalls nur eine Elementarladung trägt, so muß für *He* $\frac{e}{m} = 2{,}5 \cdot 10^3$ sein.

Fast genau in der Mitte zwischen diesen beiden Elementen steht das α-Teilchen mit $\frac{e}{m} = 5{,}1 \cdot 10^3$, d. h. die Masse des α-Teilchens ist entweder doppelt so groß wie die des *H*-Atoms oder halb so groß wie die des *He*-Atoms. Man hat vorläufig zwischen folgenden Möglichkeiten

bezüglich der Natur der α-Teilchen die Wahl, wenn man das α-Teilchen als Atom eines uns bekannten Elementes auffassen will.

1. Das α-Teilchen könnte ein Wasserstoffmolekül mit der einfachen Elementarladung sein. Diese Auffassung entspricht aber aus verschiedenen Gründen sicherlich nicht der Wirklichkeit. Auch findet sich in älteren radioaktiven Mineralien verhältnismäßig wenig Wasserstoff.

2. Es könnte ein *He*-Atom sein mit der doppelten Elementarladung. Für einen Zusammenhang zwischen α-Teilchen und *He* spricht der Umstand, daß beim Zerfall der radioaktiven Substanzen (*Ra* und *Act*) *He* gebildet wird, sowie daß die älteren radioaktiven Mineralien bedeutende Mengen an *He* enthalten.

3. Es könnte auch ein halbes Helium-Atom mit der einfachen Elementarladung sein.

Rutherford hält die zweite Möglichkeit für die wahrscheinlichere, daß das α-Teilchen ein *He*-Atom mit doppelter Valenzladung ist. Er korrigiert in neuester Zeit von diesem Standpunkte aus die mittlere Lebensdauer des Radiums, die dann 2600 statt 1300 Jahre beträgt.

Man kann aber auch ebensogut die dritte Möglichkeit als die wahrscheinlichste in Betracht ziehen, da bei der Besonderheit der Vorgänge bei den radioaktiven Substanzen es sehr wohl möglich ist, daß, ebenso wie Elemente zerfallen sollen, auch Neubildungen von Elementen aus mehreren Bausteinen die einzeln von den radioaktiven Substanzen fortgeschleudert werden, stattfinden. Es ist ja eine allbekannte Tatsache, daß selbst die Atome der für gewöhnlich gasförmigen Elemente im allgemeinen nicht einzeln existieren (ausgenommen die sogenannten einatomigen Gase), sondern daß gewöhnlich 2 Atome zu einer festeren Verbindung zusammentreten, um eine beständige Verbindung, das Molekül, zu bilden. Daß wir hier zwar einen chemischen Vorgang, aber doch nur eine rein äußerliche Anlagerung und keine vorübergehende Verschmelzung der Atome vor uns haben, erkennt man daraus, daß bei Zufuhr von Wärmeenergie ein Teil wohl zur Steigerung der translatorischen Energie verwendet wird, daß aber ein anderer nicht unwesentlicher Teil auf Kosten der rotatorischen Energie um den gemeinsamen Schwerpunkt verbraucht wird. Eine gewisse Analogie können wir hier bei den α-Teilchen annehmen. Dieselben können ebensowenig, wie die chemischen Atome post statum nascendi einzeln längere Zeit existieren, sondern nachdem sie ihre große Geschwindigkeit eingebüßt haben, treten sie ebenfalls zu je zweien zusammen, aber mit dem Unterschied, daß hier keine einfache Aneinanderlagerung stattfindet, sondern eine innere Durchdringung der das α-Teilchen bildenden Elektronen, eine vollständige Verschmelzung

zu einem neuen Atom, welches nun, da es aus zwei Teilen besteht, für sich allein existieren kann. Eine Trennung des Verbandes auf chemischem oder physikalischem Wege ist aber absolut unmöglich.

§ 8. Ungeladene α-Teilchen?

Die α-Strahlen sind nach dem jetzigen Stande der Forschung zweifellos positive Strahlen. Von Strutt und Paschen sind kleine instruktive Apparate konstruiert worden, welche die bei der Absorption der α- und β-Strahlen ununterbrochen freiwerdenden Ladungen an einer Art von Aluminiumblattelektroskop durch deren beständig (bis zum Anschlagen) zunehmende Divergenz zu beobachten gestatten.

Dorn beobachtete sogar an einem in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen Radiumsalz eine solche Spannungssteigerung infolge der Ladungsanhäufung, daß beim Ritzen der Glasoberfläche ein Funke mit hörbarem Geräusche die Glaswand von 0,2 mm Dicke durchbrach. Anfänglich wurde der direkte Nachweis der fortgeführten positiven Elektrizität durch die von J. J. Thomson entdeckten langsamen β- oder δ-Strahlen verdeckt; durch magnetische Ablenkung der letzteren im tiefsten Vakuum trat die positive Aufladung durch die α-Strahlen aber deutlich hervor. Bragg war auf Grund seiner Theorie der Absorption der α-Strahlen zu dem Schluß gekommen, daß selbst ein anfänglich ungeladenes Teilchen von der Größe des α-Teilchens nach dem Passieren einiger Atome wenigstens ein Elektron verloren haben und daher positive Ladung besitzen muß. Diese Theorie wurde von Soddy sehr energisch verfochten, indem derselbe behauptete, die α-Teilchen würden überhaupt ungeladen von der radioaktiven Substanz fortgeschleudert und erhielten ihre Ladung erst im Gasraum oder schon in der radioaktiven Materie, wenn deren Schicht so dick war, daß hier schon Zusammenstöße stattfanden. Bei diesen Zusammenstößen sollten dann auch erst die δ-Strahlen entstehen.

Obwohl auch von Ewers im äußersten Vakuum eine positive Aufladung eines isolierten Systems durch die von einem Gieselschen Radiotellurpräparat ausgesandten α-Strahlen unzweideutig erhalten war, hielt Soddy den Nachweis einer Ladung nur dann für einwandfrei erbracht, wenn die α-Teilchen auf ihrer Bahn wie mit Ladung versehene Teilchen sich verhielten, und zwar sollte die Bedingung erfüllt sein, daß dieselben nur von einer molekularen Schicht einer radioaktiven Substanz (also von einem aktiven Beschlag) ausgehen. Bei den diesbezüglichen Soddyschen Versuchen wurden die α-Strahlen der Einwirkung eines starken magnetischen Feldes ausgesetzt und es wurde beobachtet, ob die Szintillationen eines Sidotschirmes unter Einwirkung

des Feldes abgelenkt wurden. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen, d. h. immer ergab sich lange Zeit hindurch eine positive Ladung, gelang es schließlich, eine Szintillationserscheinung zu erhalten, die von dem Magnetfelde eine Zeitlang nicht beeinflußt wurde. Den eigentlichen Grund für das Gelingen des Versuches konnte Soddy zwar selbst nicht angeben, doch werden wir hoffentlich bald Genaueres darüber erfahren. Soddy weist die Physiker vor allem darauf hin, daß ein sehr tiefes Vakuum für das Gelingen des Versuches nötig ist, und daß ein solches nicht so leicht erhalten werden kann, wie gewöhnlich angenommen wird (!). Daß nach einiger Zeit doch wieder eine Ablenkung der Strahlen beobachtet wurde, d. h. daß die α-Strahlen jetzt eine positive Ladung besaßen, soll seinen Grund darin haben, daß die Glaswand des die strahlende Substanz einschließenden Röhrchens durch den Aufprall der α-Teilchen rauh geworden war.

Man wird also vorläufig wohl gut tun, die α-Strahlen trotzdem als positive Strahlen aufzufassen, bis weitere Versuche auch von anderer Seite eventuell das Fehlen einer Ladung sicher erwiesen haben.

Das Gebiet der radioaktiven Vorgänge und Verwandlungen ist, soweit dasselbe auch nur durch die α-Strahlen bestimmt ist, wie zum Schluß nur kurz noch bemerkt werden mag, keineswegs in sich vollkommen aufgeklärt und widerspruchsfrei. Es mag hier nur auf einen Punkt hingewiesen werden, der noch sehr der genaueren Aufklärung bedarf, obwohl man demselben schon lange keine Beachtung mehr geschenkt hat.

Während bei den ersteren Untersuchungen noch mitunter angegeben wurde, daß bei einem Radioelement bei jeder Zerfallsstufe ein oder mehrere α-Teilchen ausgesandt werden, ist man in letzter Zeit stillschweigend übereingekommen, immer von der Aussendung von nur einem einzigen α-Teilchen zu sprechen, ohne auch nur einen einzigen, nur etwas wahrscheinlichen Grund hierfür angeben zu können. Von vornherein ist es aber höchstunwahrscheinlich, daß immer nur ein einziges α-Teilchen und bei den betreffenden Elementen auch nur immer ein β-Teilchen ausgesandt wird. Es basieren nun die sämtlichen Rechnungen über die Lebensdauer des *Ra* usw. auf dieser Anzahl ausgesandter α-Teilchen, und es ist nicht zu leugnen, daß das System, welches man auf diese Weise ausgebildet hat, verhältnismäßig einfach ist. Führt man aber andere Annahmen ein, wenn sie den Versuchen nur nicht widersprechen, so erhält man sofort auch andere Folgerungen, wie z. B. die Lebensdauer der Radioelemente sofort eine ganz andere wird.

Vielleicht ist ein kurzer Hinweis auf das Molekulargewicht der Radiumemanation nicht unangebracht, wenn auch den diesbezüglichen Versuchen kein zu großes Gewicht beigelegt werden soll. Hat Radium das Atomgewicht 225, so bleibt nach Entsendung eines α-Teilchens ein Körper mit dem Atomgewicht 221 zurück, das muß die Emanation sein, da sie direkt aus dem *Ra* entsteht. Obwohl früher die Masse des α-Teilchens zu 2 bestimmt war, rechnete man doch schon immer mit 4. Inwieweit sich die Lebensdauer des *Ra* ändert, wenn die Masse tatsächlich 4 ist, darauf ist oben schon hingewiesen. Läßt man aber die Masse, wie es am natürlichsten ist, gleich 2 sein, so müssen wenigstens 2 α-Teilchen ausgesandt werden. Nun ergaben aber Diffusionsversuche, daß das Molekulargewicht der *Ra*-Emanation größer als 100 sein muß und etwa 180 beträgt.

Diese Tatsache wird sich doch wohl nur dadurch erklären lassen, daß eben das Radium bei seinem Zerfall in die Radiumemanation eine größere Anzahl von α-Teilchen aussendet, als gewöhnlich angenommen wird. Auf keinen Fall wird man dann aber noch als letztes Zerfallsprodukt des Radiums das Blei als $225 - 5 \cdot 4 = 205$ erhalten, sondern es wird eine viel weitere Aufteilung des Radiumatomes stattgefunden haben. Noch weniger erlaubt ist es aber, um noch genauer auf das Blei zu kommen, zwischen dem Uran und Radium ohne weiteres drei α-Produkte anzunehmen und dann zu rechnen:

$$238{,}5 - 8 \cdot 4 = 206{,}5 \text{ (statt } 206{,}9).$$

Daß eine solche Annahme durchaus nicht erlaubt war, zeigen die neuesten Versuche von B. B. Boltwood, nach denen wahrscheinlich das Aktinium ein Zwischenprodukt zwischen dem Uran und dem Radium ist. Wenn man nur das Aktinium allein mit seinen Zerfallsprodukten als Zwischenglieder annimmt, welche zusammen wenigstens vier α-Teilchen aussenden, wie verhält es sich dann mit der Bildung des Bleies aus dem Uran und wie hat man dann zu rechnen, damit das Atomgewicht des *Pb* doch wieder richtig sich ergibt?

Ganz zu verwerfen ist aber die auf diesen Spekulationen aufgebaute Schreibweise: $Ur = Pb\,He_8$ und $Ra = Pb\,He_5$. Zum mindesten müßte das *He*-Symbol durch ein Symbol für das α-Teilchen ersetzt werden. Wir haben hier aber keine chemischen Verbindungen. Es ist also auch nicht erlaubt, auf Körper, deren Bildung und Zerfall nach unserem heutigen Wissen auf Vorgängen ganz anderer Art beruht, die chemische Symbolik anzuwenden.

Es ist öfter die Ansicht ausgesprochen, die α-Strahlen seien als schnelle Kanalstrahlen aufzufassen. Auch hiergegen muß energisch

Protest erhoben werden. Während die Kanalstrahlen einfach Moleküle sind, die aus dem Gasinnern oder dem Kathodenmateriale stammen, sind die α-Strahlen ganz einheitlicher Natur, und zwar die Bausteine des Heliumatomes. Man wird doch nie erwarten dürfen, in einem gewöhnlichen Kanalstrahlenrohre selbst bei sehr gesteigerter Spannung eine Art α-Strahlen anzutreffen. Selbst bei Heliumfüllung ist es sehr die Frage, ob die dort beobachtbaren Heliumkanalstrahlen dieselbe Natur wie die α-Strahlen besitzen. Die Frage wäre sofort entschieden, wenn sich ein Spektrum der α-Strahlen erhalten ließe und dieses die Heliumlinien zeigte und an ihnen der Dopplereffekt nachweisbar wäre. Wir haben indes berechtigte Hoffnung, daß wir auch hierüber in nicht allzu ferner Zeit Aufklärung erhalten werden.

München, Febr. 1907.

(Eingegangen 20. Februar 1907.)

Berichtigungen zum I. Teil (Kanalstrahlen).

Band 3. S. 300 Zeile 9 von oben lies Kathode statt Kanalstrahlen
„ 300 „ 18 „ „ „ Kathode „ Anode
„ 303 „ 16 „ „ „ Füllung „ Fällung
„ 317—319 lies immer Duplet- und Triplet statt Duplett- und Triplett.

Bericht über die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen.

Von **Robert Pohl.**

Der Zweck vorliegender Arbeit ist eine kurze Zusammenfassung der bisher über die Lichtemission von Gasen an radioaktiven Substanzen angestellten Versuche. Die Arbeit zerfällt in drei Teile: Im ersten ist eine Übersicht der Literatur gegeben; der zweite bringt die grundlegenden Beobachtungen und im dritten sind die verschiedenen Erklärungsversuche einer vergleichenden Betrachtung unterworfen.

I. Literatur-Übersicht.

Die Originalarbeiten, welche die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen behandeln, sind hier mit ihren ursprünglichen Titeln in wesentlich chronologischer Reihenfolge zusammengestellt. — Im Text wird auf die einzelnen Arbeiten durch Angabe ihrer Nummern verwiesen.

1903.

1. Sir W. und Lady Huggins, Das Spektrum der von Radiumbromid bei gewöhnlicher Temperatur ausgehenden Lichtstrahlung. Proc. Roy. Soc. Lond. **72**, 196; Astrophys. Journ. **18**, 151.
2. — — Weitere Beobachtungen über das Spektrum usw. Proc. Roy. Soc. Lond. **72**, 409; Astrophys. Journ. **18**, 390.

1905.

3. B. Walter, Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. Ann. d. Phys. **17**, 367.
4. R. Pohl, Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Herrn B. Walter. Ann. d. Phys. **17**, 375.
5. W. Marckwald und K. Herrmann, Über die Fluoreszenz der Luft in den Strahlen des Radiotellurs. Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 227.
6. J. Stark, Über das Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 147.
7. F. Himstedt und G. Meyer, Spektralanalyse des Eigenlichtes von Radiumbromid-Kristallen. Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B. **16**, 13; Phys. Zeitschr. **6**, 688.
8. Sir W. und Lady Huggins, Das Spektrum der vom Radium ausgehenden Lichtstrahlung. III. Teil. Die Strahlungserscheinung in Wasserstoff. Proc. Roy. Soc. **76**, 488; Astrophys. Journ. **22**, 204.
9. B. Walter und R. Pohl, Über das Eigenlicht des Radiumbromids. Ann. d. Phys. **18**, 406.
10. R. Pohl, Über das Eigenlicht des Radiumbromids. (Im Anschluß an gemeinsam mit Herrn B. Walter ausgeführte Versuche.) Verh. d. D. Phys. Ges. **24**, 457.
11. Sir W. und Lady Huggins, Das Spektrum der vom Radium ausgehenden Lichtstrahlung. IV. Teil. Ausdehnung des Lichtes. Proc. Roy. Soc. **77**, 130.

1906.

12. B. Walter, Photographien von Radiumkörnchen im eigenen Licht. Ann. d. Phys. **19**, 1030.
13. — Das Spektrum des von den Strahlen des Radiotellurs erzeugten Stickstofflichtes. Ann. d. Phys. **20**, 327.
14. F. Himstedt und G. Meyer, Die Spektralanalyse des Eigenlichtes von $RaBr_2$-Kristallen. Phys. Zeitschr. **7**, 762.
15. J. Stark, Über die Lichtemission durch α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 892.

II. Die beobachteten Tatsachen.

1. Radiumbromid.

a) Radiumbromid in Luft: Kristalle von Radiumbromid zeigen an der Luft ein lebhaftes Fluoreszenzlicht, das bei einigermaßen kräftigen Präparaten schon bei geringer Verdunklung des Beobachtungsraumes dem menschlichen Auge sichtbar ist. Diese Lichtstrahlung,

welche kurz mit „Eigenlicht“ des *Ra Br*$_2$ bezeichnet werden möge, wurde im Jahre 1903 von Sir William und Lady Huggins einer eingehenden Untersuchung unterworfen [1, 2]. Die Betrachtung eines 10 mgr-Präparates mittels eines gradsichtigen Prismas zeigte eine Ausdehnung des vom Eigenlicht herrührenden Spektrums vom blauen Ende bis zur *D*-Linie und nur schwache Andeutungen im Rot. Der Ausfall dieses Vorversuches ließ die Erwartung berechtigt erscheinen, das Spektrum photographisch fixieren und durch die Summierung der Eindrücke bei hinreichend langer Belichtungszeit auch die dem bloßen Auge verborgenen Spektralgebiete erschließen zu können. Zu diesem Ende wurde vor den Spalt eines sehr lichtstarken, ursprünglich für astronomische Zwecke bestimmten Quarzspektrographen ein Stückchen festes und unbedecktes Radiumbromid gebracht und die photographische Platte ein bis drei Tage exponiert. Das auf den Bildern erhaltene Spektrum liegt im wesentlichen im Gebiete der kurzen Wellenlängen und die acht kräftigsten Linien finden sich zwischen den Grenzen 310 und 400 $\mu\mu$. Keine dieser Linien stimmte mit denen des Flammenspektrums des Radiums überein, insonderheit fehlte jede Spur der beiden Hauptlinien 381,45 und 364,96 $\mu\mu$. Ebensowenig ließ sich die naheliegende Vermutung bestätigen, daß es sich um Linien des Heliums handle, da auch hier die Hauptlinien fehlten und deswegen auf die innerhalb der Fehlergrenze vorhandene Übereinstimmung einiger schwacher Linien nichts zu geben war. Dafür aber gelang es überraschenderweise, die Mehrzahl der Linien, unter ihnen die intensiven 337,1 und 357,7 $\mu\mu$, mit solchen aus dem Bandenspektrum des Stickstoffes, wie es in der Nähe eines Luft enthaltenden Geißlerrohres, also vorwiegend von der positiven Lichtsäule, erhalten wird, zur Deckung zu bringen, und zwar sowohl der Lage, als auch der Intensitätsverteilung entsprechend, wofern man nur eine geringe Verrückung des ganzen Spektrums gegenüber der Wellenlängenskala als mögliche Fehlerquelle zuließ.

Diese Übereinstimmung wurde noch wesentlich verbessert, als später bei längeren Expositionszeiten eine größere Anzahl Linien zum Vorschein kam und zum Vergleiche nicht nur das einfach in der Nähe eines Geißlerrohres erhaltene Bandenspektrum des Stickstoffes, sondern die an den beiden Polen verschiedenartigen Spektra getrennt herangezogen wurden. Jetzt ließen sich sämtliche Linien, auch die bisher noch nicht untergebrachten 315,4, 391,4 und 428,0 $\mu\mu$, mit Linien aus dem Bandenspektrum des Stickstoffes zur Deckung bringen und zwar dem Spektrum, das sich an der Kathode eines Geißlerrohres zeigt [2].

Dies sonderbare Ergebnis wurde späterhin von Himstedt und

Meyer [7], sowie Walter [12] vollauf bestätigt. Alle Beobachter geben übereinstimmend als die Hauptlinien

391,4 $\mu\mu$
380,5 „
357,7 „
337,1 „
315,9 „
297,7 „

d. h. die Hauptlinien im Eigenlichte des Radiumbromids gehören dem negativen Bandenspektrum des Stickstoffes an, das Eigenlicht rührt also in der Hauptsache von spektral erregten Stickstoff-Molekülen her.

b) Abweichungen zwischen dem negativen N_2-Spektrum und dem des Eigenlichtes. Fluoreszenz der $Ra\,Br_2$-Kristalle. Es wurde eben mit Absicht nicht von einer vollständigen Übereinstimmung zwischen dem Bandenspektrum des Stickstoffs und dem des Eigenlichts gesprochen. Denn es ist natürlich von vornherein ziemlich ausgeschlossen, daß der Stickstoff, der doch im Geißlerrohr und in der Nachbarschaft der zerfallenden Radiumatome unter ganz verschiedenen Bedingungen erregt wird — man denke nur an den Unterschied des Gasdruckes — in beiden Fällen gleichartige Spektra aufweist. So fehlt, um nur ein Beispiel zu nennen, die intensive Linie 428 $\mu\mu$ des Bandenspektrums im Eigenlicht des Radiums [Walter, 13, Fig. 3 u. 4].

Ferner zeigen die Spektrogramme unter Umständen dadurch beträchtliche Abweichungen, daß zum Lichte des Stickstoffes eine Fluoreszenz der $Ra\,Br_2$-Kristalle selbst hinzukommt. Dieser Punkt ist zuerst von Himstedt und Meyer [7] klargestellt. Diese Herren haben vor den Spalt ihres Kollimatorrohres, der mit 0,4 mm eine wesentlich größere Breite besaß als der von Huggins verwandte mit nur 0,05 mm, drei getrennte Radiumkörnchen angebracht. Dementsprechend zeigten dann die Bilder drei getrennte Spektra, die sich kontinuierlich von 400—337 $\mu\mu$ erstreckten. Die Intensität ist am größten zwischen 400 und 380 $\mu\mu$, bedeutend schwächer und allmählich zu Null abnehmend zwischen 380 und 337 $\mu\mu$. Diese kontinuierlichen Spektra sind höchstwahrscheinlich dem Fluoreszenzlicht der $Ra\,Br_2$-Kristalle zuzuschreiben. Im Bereiche von 380—337 $\mu\mu$ sind sie von den Banden des Stickstoffs überlagert. Besonders deutlich zeigt diese Verhältnisse eine von Walter reproduzierte Aufnahme [13, Fig. 3].

Bemerkenswert erscheint noch die Abhängigkeit des Fluoreszenzlichtes der Kristalle von der Natur des Gases [Himstedt und Meyer 7].

Es besitzt in CO_2 und H_2 eine größere Ausdehnung als in Luft, nämlich bis zu 310 $\mu\mu$, und ist CO_2 intensiver als in Luft und H_2, wie gleicherweise die Schwärzung der Platten und die Beobachtung mit dem Auge zeigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Fluoreszenz der das Radium umgebenden oder ihm benachbarten Gegenstände leicht zu Störungen bei Untersuchungen des Eigenlichtes führen kann. Es ist vor allem wesentlich, auf die Anwesenheit von Flußspat, Quarz und Glas zu achten [Huggins 2, Pohl 10].

c) Ausdehnung des Eigenlichtes. Bei den eben erwähnten Aufnahmen von Himstedt und Meyer hatte sich gezeigt, daß die Stickstoffbanden das kontinuierliche Fluoreszenzspektrum der $RaBr_2$ nicht nur einfach überlagern, sondern in den intensiven Teilen auch parallel der brechenden Kante des Prismas verbinden, ein Ergebnis, das sich nur durch die Annahme erklären läßt, daß das Eigenlicht nicht auf die Oberfläche der Kristalle beschränkt ist, sondern auch in der näheren Umgebung des Präparates seinen Ursprung nimmt. Durch weitere Versuche, bei denen keine spektroskopische Methode, sondern eine geeignete Anordnung von Blenden und Filtern benutzt wurde, konnte dann später gezeigt werden, daß sogar in Entfernungen größer als 2 cm eine intensive Lichtemission stattfindet [Walter und Pohl 9, 10]. Diese Lichtemission blieb auch bestehen, wenn in den Strahlengang ein die α-Strahlen nur wenig absorbierendes Aluminiumblatt von 10^{-2} mm (das Original [10] gibt versehentlich 10^{-1} mm), eingeschaltet wurde. — Sir W. und Lady Huggins hatten ursprünglich [2] mit Nachdruck betont, daß das Eigenlicht ausschließlich auf die Oberfläche des Präparates beschränkt sei. Später hingegen wurde diese Bemerkung [11] dahin ergänzt, daß sie sich nur auf die Beobachtung mit bloßem Auge bezöge, da die Spektrogramme bei genauerer Untersuchung ebenfalls eine weitere Ausdehnung des Lichtes gezeigt hatten. Doch erstreckt sich das Eigenlicht nicht über ein das Präparat umschließendes Glasrohr hinaus, das die α-Strahlen absorbiert, die β-Strahlen aber ungehindert hindurchgehen läßt [11].

d) Radiumbromid in CO_2, H_2, He, CO. Nachdem man das Eigenlicht des Radiumbromids an der Luft als eine Strahlung des Stickstoffs erkannt hatte, lag natürlich, abgesehen von jeder bestimmten theoretischen Vorstellung, der Schluß nahe, daß Radiumbromid in der Atmosphäre anderer Gase auch diese zur Lichtemission erregen würde. Daß man bei den Präparaten in Luft stets nur die Banden des Stickstoffs, nie die des Sauerstoffs, erhalten hatte, war nach den Erfahrungen

am Geißlerrohr, das mit Luft gefüllt, stets nur das Stickstoffspektrum gibt, keineswegs befremdlich. — Versuche in dieser Richtung sind von Huggins sowie Himstedt und Meyer angestellt. Erstere brachten das Radiumbromid in kleine Glasgefäße mit Quarzfenster, die sie dann vor den Spalt des Spektrographen befestigten, letztere verlängerten das Kollimatorrohr über den Spalt heraus, schlossen den Raum vor und hinter dem Spalt, der, wie unter c) beschrieben, die Radiumkörnchen trug, luftdicht ab und füllten ihn mit dem zu prüfenden Gase.

Folgende bemerkenswerte, wenngleich zum Teil negative, Ergebnisse sind bis jetzt erhalten:

1. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff zeigt sich selbst nach sehr langen Expositionszeiten, bis zu 14 Tagen, keine Spur eines Gasspektrums, sondern einzig und allein ein Fluoreszenzspektrum der Kristalle selbst (vgl. II, b) [Himstedt und Meyer 7, 14];

2. in Helium, aus Cleveit dargestellt, wurden drei sehr schwache Linien gefunden, von denen die eine als 402,6 gedeutet wird. Da jedoch die Linie 447,2 fehlt und erst ein einziger Versuch vorliegt, so ist die Behauptung, daß Helium durch Radium spektral erregt wird, einstweilen nur mit Vorbehalt auszusprechen [Himstedt und Meyer 14].

3. Ganz besonders eigenartig liegen die Verhältnisse in Wasserstoff bei längerem Aufenthalt der Präparate in diesem Gase [Huggins 8].

Ein in Wasserstoff von Atmosphärendruck gebrachtes Präparat verliert allmählich sein Licht und die Intensität des Stickstoffspektrums sinkt, bis nur die stärkste Linie noch in schwacher Andeutung vorhanden ist. Gleichzeitig verwandelt sich die ursprünglich rahmgelbe Farbe der Kristalle in ein dunkles Braunrot. Nach acht Monaten hat sich wieder ein kräftiges Licht eingestellt, dessen spektrale Zerlegung durch einen Zufall leider bis jetzt mißglückt ist. Nur konnte ermittelt werden, daß dies Licht bereits in wenigen Stunden schwindet, wenn die Kristalle wieder von Luft umgeben werden, während die rotbraune Farbe bestehen bleibt. Eine Änderung der Intensität der β- und γ-Strahlen konnte nach achtmonatlichem Aufenthalt in Wasserstoff nicht nachgewiesen werden. Als dann das Präparat wieder dauernd in Luft aufgehoben wurde, kehrte es allmählich, in etwa fünf Monaten, ohne irgendwelche merkliche Änderung seiner aktiven Strahlung, in den ursprünglichen Zustand, d. h. rahmgelbe Kristalle mit intensivem Stickstoff-Licht, zurück.

Ein zweites Präparat von gleicher Beschaffenheit befand sich in einer Wasserstoff-Atmosphäre von 1 mm *Hg*-Druck und wurde darin

insgesamt 11 Monate beobachtet. Es zeigte ebenfalls zuerst eine Abnahme, später eine Zunahme der Helligkeit, die Farbe des Salzes wurde rotbraun und die Spektrogramme gaben Andeutungen der Stickstoffbanden. Neu hingegen war das Auftreten einer bisher noch nicht beobachteten Bande 516,5 $\mu\mu$, die, trotzdem die Platte für diesen Spektralbezirk nur wenig empfindlich war, wesentlich schärfer hervortrat als die intensivsten Stickstoffbanden mit bedeutend höherer photographischer Wirksamkeit. Im Anschluß an diese Bande zeigt sich ein bis zur D-Linie reichendes kontinuierliches Fluoreszenzspektrum. — Die gleiche Erscheinung der neuen Linie zeigten auch einige nur wenige Tage in Wasserstoff von 76 cm-Druck aufbewahrten Präparate. Über den Ursprung der Bande läßt sich noch nichts Näheres angeben.

Einstweilen ist das Ergebnis der Untersuchungen an Radiumbromid in verschiedenen Gasen dahin zusammenzufassen, daß die Emission des Bandenspektrums mit Sicherheit nur für den Fall des Stickstoffs erwiesen ist, während Wasserstoff und Helium einige noch unaufgeklärte Banden zeigen.

e) Eigenlicht und Feuchtigkeit des Gases: Die meisten Spektrogramme des Eigenlichtes sind in gewöhnlicher Zimmerluft aufgenommen. Nur Himstedt und Meyer hatten sorgfältige Trocknung durch P_2O_5 angewandt und dadurch eine beträchtliche Intensitätssteigerung der Banden erhalten.

2. Radiotellur (Polonium, Radium F).

a) Radiotellur in Luft: Bei Versuchen über die Absorption der α-Strahlen von Radiotellur in Metallen entdeckte Walter [3], daß die Luft in der Nähe eines Radiotellurpräparates eine auf die photographische Platte stark wirksame, für das Auge aber unsichtbare Strahlung aussendet. Durch Einschaltung von verschiedenen Filtersubstanzen gelang der Nachweis, daß man es mit einer reinen Lichtstrahlung zu tun hatte, die anfangs auf den ultravioletten Teil des Spektrums beschränkt schien. Die Wiederholung der Versuche jedoch mit kräftigeren Präparaten und längeren Expositionszeiten ergab auch eine ins sichtbare Gebiet gehörige Strahlung und das gesamte Licht zeigte eine Übereinstimmung mit dem Bandenspektrum des Stickstoffs, soweit dies die Anwendung von Filtern zu beurteilen erlaubte [Pohl 10].

Für das Auge ist die Strahlung vollkommen unsichtbar, die geringen Lichtwirkungen, die man an der Oberfläche kräftiger Präparate häufig im Dunkeln wahrzunehmen vermeint, rühren wohl stets von Substanzen her, die an den Präparaten haften und unter der Ein-

wirkung der α-Strahlen fluoreszieren. Sehr häufig kann z. B. eine Spur des zum Nachweis der α-Partikel dienenden Zinksulfides auf das aktive Präparat oder auf die Finger des Beobachters kommen und dann das Vorhandensein eines für das Auge sichtbaren Eigenlichts, wie beim Radiumbromid, vortäuschen [Pohl].

Photographisch hingegen ist die Strahlung mühelos nachzuweisen, sicherlich viel einfacher als beim Radiumbromid, dessen stark durchdringende β- und γ-Strahlen eine sehr sorgsame Abblendung der photographischen Platte durch dicke Bleiklötze erheischen. Am einfachsten bringt man mit Walter [3] zwischen Präparat und photographische Platte eine für die α-Strahlen undurchlässige Glas- oder besser Quarzplatte oder man legt mit Marckwald und Herrmann, die ebenfalls die Fluoreszenz der Luft in den Strahlen des Radiotellurs beschrieben haben [5], das Präparat und die Platte nebeneinander, um dann schon nach wenigen Stunden Belichtungsdauer Schwärzungen der Platte zu erhalten, die man leicht mit Filtern — eine passende Auswahl gibt Walter [3] — analysieren kann. Zu beachten sind natürlich bei derartigen Versuchen der Einfluß der Größe des durchstrahlten Luftraumes, Ungleichmäßigkeiten der Schwärzung durch Totalreflexion in den benutzten Filtern u. a. m.

Ungleich schwerer als der einfache Nachweis der Lichtstrahlung vor Radiotellur ist die spektrale Zerlegung mit Hilfe eines Quarzspektrographen. Derartige Aufnahmen sind von Walter gemacht. Die Radiotellurplatte war wenige Millimeter neben dem Spalt, parallel zu ihm und der Achse des Kollimatorrohres angebracht und von einer, gegen den Kollimator durch eine 2 mm dicke Quarzplatte abgeschlossene Atmosphäre von reinem trockenen Stickstoff statt mit Luft umgeben. Dies war zur Kürzung der Expositionszeit unbedingt erforderlich, da, wie hier vorweggenommen werden möge, in der Luft genau wie beim Radiumbromid nur der Stickstoff der Luft zur Lichtemission erregt und die Intensität des Lichtes durch die Anwesenheit der 21 Proz. Sauerstoff der Atmosphäre auf den vierten Teil herabgesetzt wird. Es waren auch trotz dieser Maßregel bei einem 0,4 mm weiten Spalt 2 Monate Expositionszeit nötig.

Die kräftigsten Banden sind solche, die sich auch im Eigenlicht des Radiumbromides finden, gekennzeichnet durch die Wellenlängen:

315,9 $\mu\mu$
337,1 „
357,7 „
380,5 „

Wesentlich schwächer hingegen als beim Radiumbromid war 391,4 die nur eben angedeutet erschien und 297,7 fehlt gänzlich. Der Unterschied dieser vor Radiotellur und Radiumbromid erhaltenen Spektren ist aber der gleiche, wie ihn die Bandenspektren des Stickstoffs an der Anode und an der Kathode eines Geißlerrohres aufweisen und dementsprechend stimmt das Spektrum des „Eigenlichts“ des Radiotellurs in der Hauptsache mit dem Bandenspektrum des Stickstoffs überein, wie es der positive Pol eines Geißlerrohres zeigt.

b) Ausdehnung des Eigenlichtes: Das Leuchten des Stickstoffs vor Radiotellur ist ebensowenig auf die nächste Umgebung des Präparates beschränkt wie beim Radiumbromid. Dafür spricht z. B. die Angabe Walters, daß der Abstand zwischen Präparat und photographischer Platte bzw. eingeschaltetem Quarzfilter von Einfluß auf die Lichtemission ist [3]. Auch findet sich, ähnlich dem Radiumbromid, in der Nähe der Oberfläche eine intensiver leuchtende Schicht, deren Dicke Stark für eine Radiotellurplatte von $2 \times 1,5$ cm Größe zu ungefähr 1,7 mm angibt [15]. Eine obere Grenze für die Ausdehnung des Eigenlichtes sowie über seine Verteilung in verschiedenem Abstand ist noch nicht näher untersucht, obwohl hier wegen der eigenartigen Absorption der α-Strahlen besondere Verhältnisse zu erwarten sein dürften.

c) Radiotellur in verschiedenen Gasen: Den Einfluß der α-Strahlen des Radiotellurs auf verschiedene Gase hat Walter untersucht [3], indem er das aktive Präparat in eine Metallkapsel von 4 cm Durchmesser der Bodenfläche und ca. 2 cm Höhe brachte, die Kapsel mit dem zu untersuchenden Gase füllte und die durch ein Quarzfenster austretende Strahlung durch verschiedene Filter hindurch auf die photographische Platte wirken ließ. Die Ergebnisse sind die folgenden:

1. In der Luft ist der allein wirksame Bestandteil der Stickstoff.

2. Die Intensität der von reinem Stickstoff ausgehenden Strahlung ist wesentlich größer als die der Luft und erreicht beispielsweise bei dem aus Natriumnitrit gewonnenen Gas den 4—5fachen Betrag. Auch hier zeigt sich also, wie in so vielen anderen Fällen, der Einfluß der 21 Proz. Sauerstoff der Atmosphäre auf das Verhalten des Stickstoffs als ein unverhältnismäßig starker.

3. Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Leuchtgas, Wasserstoff ergaben nur eine äußerst geringe Wirkung auf die photographische Platte, eine Wirkung, die nur wenige Prozent von der des reinen Stick-

stoffs ausmachte. Doch liegt wohl in allen Fällen nur ein Leuchten des im Gefäß als Verunreinigung vorhandenen Stickstoffs vor, da der Charakter der Strahlung, nach der Verteilung der Schwärzung unter den verschiedenen Filtern zu urteilen, in allen Gasen der gleiche, und zwar der des Stickstoffs, war. — Gerade in dieser Wirksamkeit auch nur in Spuren anwesenden Stickstoffs liegt die Schwierigkeit der Entscheidung der Frage, ob auch andere Gase unter den Strahlen des Radiotellurs leuchten. Der bloße Nachweis einer Strahlung überhaupt, etwa in der kürzlich von Stark [15] vorgeschlagenen Anordnung, bei der ein von α-Strahlen allseitig durchsetzter Hohlzylinder mit einer Quarzlinse auf eine photographische Platte abgebildet werden soll, kann nur mit größter Vorsicht als ein Beweis für die Lichtemission des zu prüfenden Gases angesehen werden. Es ist bei der großen Schwierigkeit, die letzten Reste Stickstoff zu entfernen, eine spektrale Zerlegung des Lichtes wohl nicht zu umgehen und dürfte hier, da die geringe Intensität der zu erwartenden Wirkungen die Anwendung des Spektrographen verbietet, die von Walter benutzte Filtermethode [3] wohl die ratsamste sein. Allerdings ist es bis jetzt auch bei ihr Walter und dem Ref. nicht gelungen, eindeutige Resultate zu erzielen, da die geringfügigen Unterschiede der Schwärzungen, die sich nach langen Expositionszeiten in verschiedenen Gasen zeigten, stets durch das starke Vorherrschen des von den Verunreinigungen herrührenden Stickstofflichtes unsicher gemacht wurden. — Einstweilen ist auch das Eigenlicht des Poloniums nur für den Fall des Stickstoffs erwiesen.

d) Beeinflussung des Eigenlichtes durch ein elektrisches Feld. Stark [15] hat einen Versuch zur Entscheidung der Frage angestellt, ob die Träger des im Stickstoff erregten Bandenspektrums elektrische Ladung besitzen oder nicht: Vier gleich große Radiotellurplatten ($1{,}5 \times 2$ cm), stehen sich paarweis im Abstand von 1 cm, mit ihren Schichtseiten einander zugewandt, gegenüber. Es werden so zwei Kammern gebildet, in denen der Stickstoff der Luft durch die α-Strahlen zur Lichtemission erregt wird. Beide Kammern werden gleichzeitig durch eine Quarzlinse auf eine photographische Platte abgebildet, die eine ohne Potentialdifferenz zwischen den Platten, die andere mit einem Feld von 160 bez. 2700 Volt auf den Zentimeter. Die Verteilung der Lichtintensität bleibt in allen Fällen die gleiche und daher sind hier die Träger des Bandenspektrums, wenn überhaupt, so nur zu verschwindendem Bruchteil, als elektrisch geladen anzusehen.

3. Emanation des Radiumbromids.

Außer bei Radiumbromid und Polonium ist die Lichtemission eines Gases auch für die α-Strahlen der Emanation des ersteren nachgewiesen, und zwar durch Himstedt und Meyer [14]. Doch ist auch hier die Erscheinung bis jetzt nur am Stickstoff beobachtet, indem die Emanation, die einer wäßrigen Lösung von 20 mgr des Salzes entwich, beim Durchgang durch eine Quarzkapillare die in dieser erhaltene Luft zur Aussendung der Stickstoffbanden erregte.

III. Die Erklärungs-Versuche.

Die Zusammenstellung der experimentell beobachteten Tatsachen erfolgte absichtlich ohne Anschluß an eine bestimmte theoretische Vorstellung, weil die Ansichten der einzelnen Beobachter noch in sehr wesentlichen Punkten voneinander abweichen, ohne daß bei dem geringen Umfange des bisher beigebrachten Materials eine Entscheidung zugunsten einer Auffassung geboten erscheint.

Sir W. und Lady Huggins waren ursprünglich von der Erwartung geleitet, durch Analyse des Eigenlichtes Aufschlüsse über den Vorgang beim Zerfall des Radiumatoms zu erhalten, das sie in ähnlich schwingender Bewegung wie bei der spektralen Erregung in der Flamme vermuteten. Als sie jedoch dann die Abwesenheit jeglicher Radiumlinie feststellten und die gemessenen Banden mit denen des Stickstoffs identifizierten, betrachteten sie die β-Strahlen als Erreger des Stickstoffs, der entweder in okkludierter Form oder als Bestandteil der Atmosphäre in Frage kommen konnte. An Stelle der β-Strahlen setzten sie später die α-Strahlen, als sie fanden, daß das Eigenlicht durch eine eingeschaltete Glasplatte vollkommen abgeschnitten wurde. Daneben betrachteten die genannten Verfasser als zweite Möglichkeit einer Erklärung eine direkte, etwa chemische, Einwirkung der in aktiver Verwandlung begriffenen Atome des Radiums auf die mit ihnen vereinten Moleküle des Stickstoffs, eine Auffassung, die ihre Stütze wohl hauptsächlich in dem eigenartigen Verhalten der Präparate in Wasserstoff zu suchen hat. Doch lassen sich gegen beide Ansichten gewisse Bedenken vorbringen. Zunächst erscheint es nicht notwendig, daß ausschließlich die α-Strahlen und nicht auch die β-Strahlen in Frage kommen sollen, da doch z. B. nach den Versuchen Lenards mit Aluminiumfenstern die Kathodenstrahlen sehr wohl Luft von Atmosphärendruck zum Leuchten zu erregen vermögen. Vielleicht dürfte der Grund für das Überwiegen der α-Strahlen lediglich darin zu suchen sein, daß die α-Strahlen etwa 98 Proz. der Gesamtstrahlung des Radiums aus-

machen und außerdem unverhältnismäßig stärker absorbiert werden als die β-Strahlen. Zum spektrographischen Nachweis des Eigenlichtes nach Abblendung aller α-Strahlen wäre daher, wenn man als Belichtungsdauer für ein unbedecktes Präparat etwa einen Tag ansetzt, mindestens ein Jahr erforderlich. Derartige Zeiten sind aber bisher noch bei keiner Aufnahme in Anwendung gebracht und kann daher zurzeit kaum eine Entscheidung gefällt werden. — Auf der anderen Seite spricht gegen den direkten Einfluß des zerfallenden Radiums auf den mit ihm verbundenen (associated) Stickstoff der Umstand, daß die Lichtemission auch in mehreren Zentimeter Abstand stattfindet, und selbst dann, wenn das Gas vom Präparat durch eine Aluminiumfolie getrennt ist, wofern nur die erregende α-Strahlung noch hindurchgelassen wird.

An zweiter Stelle kann man zur Erklärung der in Frage stehenden Erscheinungen den allgemeinen Zusammenhang zwischen Ionisation und Lichtemission heranziehen. Als Ursache der Ionisation kommen in den bisher beobachteten Fällen in erster Linie die α-Strahlen in Frage, die bei Polonium und der Radiumemanation (von den ganz langsamen β-Strahlen abgesehen) ausschließlich, beim Radiumbromid in weitaus überwiegendem Maße, nämlich zu 98 Proz., vorhanden sind. Auf Grund dieser Auffassung ist vor allem die eigenartige Ausnahmestellung des Stickstoffs (vielleicht auch des Heliums) vor anderen Gasen dahin zu deuten, daß der Stickstoff eine außerordentlich große spektrale Empfindlichkeit gegenüber allen anderen bisher untersuchten Gasen besitzt. Allerdings darf hier als Maß der spektralen Empfindlichkeit nicht das mehr oder minder leichte Ansprechen eines Gases im Geißlerrohre benutzt werden; denn dann würde Kohlenoxyd, das sich ja schon in sehr geringen Mengen bei Spektral-Untersuchungen störend bemerkbar macht, an erste Stelle rücken, während es vor Radiumbromid nicht die geringste Spur einer Lichtemission gezeigt hat. Es kommt vielmehr die Empfindlichkeit eines Gases bei Erregung durch positive Ladungsträger in Frage und für diese ist durch die Starkschen Untersuchungen über Kanalstrahlen in der Tat die Ausnahmestellung des Stickstoffs gegenüber allen anderen Gasen, auch Kohlenoxyd, erwiesen worden [15].

Läßt sich so die Sonderstellung des Stickstoffs durch die Annahme der Ionisation als der Ursache der Lichtemission in ungezwungener Weise erklären, so bedarf diese Vorstellung jedoch einer weiteren Annahme, wenn man den Anschluß an spezielle Anschauungen über den Mechanismus der Lichtemission sucht, etwa an die von Stark ent-

worfene Hypothese, daß die Entstehung des Bandenspektrums mit der Rückverwandlung eines positiven Atomrestes in ein neutrales Atom verknüpft sei. Diese neue Annahme besteht darin, daß die zur Wiedervereinigung gelangenden Atome und Elektronen als Ganzes keine Ladung haben, also nicht unter dem Einfluß elektrischer Kräfte frei bewegliche Ionen oder Elektronen sind, da nach Starks Versuchen ein elektrisches Feld ohne merklichen Einfluß auf das Eigenlicht ist. Eine solche Wiedervereinigung wäre z. B. denkbar im Falle einer unvollständigen Trennung eines negativen Elektrons vom Atom und dieser Vorgang ist in der Tat in besonders starkem Maße für die Ionisation durch α-Strahlen von Bragg und Kleeman[1]) nachgewiesen worden (initial recombination) [15].

Natürlich kann auch die Ionisations-Hypothese keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit erheben, sie versagt z. B., soweit sich bis jetzt übersehen läßt, vollkommen bei den von Huggins beobachteten Veränderungen des Radiumbromids in Wasserstoff. Um eine allen Erscheinungen gerecht werdende Theorie zu geben, gilt es zunächst noch, das Beobachtungsmaterial zu erweitern, und zwar dürfte hier, neben dem Verhalten verschiedener Gase vor radioaktiven Substanzen in erster Linie ein näheres Eingehen auf die eigenartigen Verhältnisse bei der Ionisation durch α-Strahlen Erfolg versprechen.

1) W. H. Bragg und R. D. Kleeman, Phil. Mag. **11**, 466, 1906; R. D. Kleeman, Phil. Mag. **12**, 273, 1906.

Berlin, physikalisches Institut der Universität. Januar 1907.

(Eingegangen den 15. Januar 1907.)

Nachtrag zu unserem Bericht über die Endglieder der Radiumzerfallsreihe (Radioblei).

Von **St. Meyer** u. **E. v. Schweidler.**

Frau M. Curie hatte die Freundlichkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß bereits in der Abhandlung von P. Curie, Actions du champ magnétique sur les rayons de Becquerel; Rayons déviés et rayons non déviés C. R. **130**, S. 75, 1900 eine ganz präzise Angabe über den „range" des Polonium zu 4 cm vorliegt. Es ist daher zu diesem **Jahrb. 3**, S. 393 Zeile 1 von unten diese Zahl zu ergänzen.

Wir bedauern es um so mehr, diese allererste Erwähnung eines Grenzbereiches der Ionisierungswirkung übersehen zu haben, als auch in sämtlichen anderen bezüglichen Arbeiten (von Bragg und Kleeman, Wigger, Kučera und Mašek und Levin) die Curiesche Zahl unerwähnt geblieben ist.

Was die Natur ihrer ersten Poloniumpräparate anbelangt, teilt uns weiters Frau Curie mit, daß die Messungen der Aktivität zu Beginn und nach mehreren Monaten unter anderen Versuchsbedingungen und mit anderem Apparat vorgenommen wurden, so daß diese ersten Angaben nur als orientierend und für die Tatsache des Abklingens maßgebend zu gelten haben. Die Präparate hätten hingegen von Anfang an keine durchdringlichen Strahlen gehabt und die Aktivität sei jetzt fast restlos verschwunden. Demnach wäre ergänzend zu Jahrb. **3**, S. 395, Zeile 13 von unten zu sagen, daß auch die ersten Curieschen Produkte reines *RaF* gewesen sind.

Berichtigung.

Auf S. 381 muß es in der Inhaltsübersicht heißen: „2. Radium E, RaE_1 und RaE_2" statt: „2. Radium".

Wien, am 18. Februar 1907.

(Eingegangen 19. Februar 1907.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

G. Le Bon, Les phénomènes électriques et leur nature. Rev. scient. **6**, 705 bis 708, 741—748, 1906.

B. Davis, Energy necessary to ionize a molecule by impact of negative ions. Phys. Rev. **24**, 93—102, 1907.

L. Bloch, Sur la conductibilité accompagnant la détente des gaz. C. R. **143**, 1226—1227, 1906.

G. C. Schmidt, Über die Emanation des Phosphors. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 640—679, 1906.

G. C. Schmidt, Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Emanation des Phosphors". Verh. D. Phys. Ges. **8**, 696, 1906.

G. C. Schmidt und **W. Hechler,** Die elektrische Leitfähigkeit von Salzdämpfen. Verh. D. Phys. Ges. **9**, 39—48, 1907.

W. Wilson, Lichtelektrische Entladung und durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen. 47 S. Diss. Leipzig, 1906.

O. W. Richardson, The ionisation produced by hot platinum in different gases. Phil. Trans. **20**, 1—64, 1906.

Baudeuf, Charge positive à distance dans un champ électrique sous l'influence de la lumière ultraviolette. C. R. **143**, 895—897, 1906.

Baudeuf, Charge negative à distance d'une plaque métallique éclairée dans un champ électrique. C. R. **143**, 1139—1141, 1906.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

H. A. Wilson, The velocities of the ions of alkali salt vapors at high temperatures. Proc. Phys. Soc. London **20**, 219—223, 1906.

W. Wilson, Lichtelektrische Entladung und durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen. 47 S. Diss. Leipzig 1906.

G. C. Schmidt, Über die Emanation des Phosphors. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 640—679, 1906.

G. C. Schmidt, Bemerkung zu meiner Arbeit: „Über die Emanation des Phosphors." Verh. D. Phys. Ges. **8**, 696, 1906.

G. C. Schmidt und **W. Hechler.** Die elektrische Leitfähigkeit von Salzdämpfen. Verh. D. Phys. Ges. **9**, 39—48, 1907.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. Franck, Über die Beweglichkeit der Ladungsträger der Spitzenentladung. Ann. d. Phys. **21**, 972—1000, 1906.

J. E. Lilienfeld, Über neuartige Erscheinungen in der positiven Lichtsäule einer Glimmentladung. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 631—635, 1906.

E. Goldstein, Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung des Herrn Lilienfeld. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 636, 1906.

W. Matthies, Über Potentialmessung bei der Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod. 41 S. Diss. Erlangen 1906.

A. W. Ewell, Die Leitfähigkeit der Luft in einem starken elektrischen Felde und der Siemenssche Ozonerzeuger. Phys. Zeitschr. **7**, 927 bis 930, 1906.

H. Geiger, Strahlungs-, Temperatur- und Potentialmessungen in Entladungsröhren bei starken Strömen. 39 S. Diss. Erlangen 1906.

J. Ladoff, L'arc métallique. Éclair. él. **49**, 281—294, 361—369, 1906.

M. Töpler, Über Funkenspannungen. (Nachtrag.) Ann. d. Phys. **22**, 119 bis 128, 1907.

Th. Schwedow, Ballistische Theorie der Funkenentladung. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 365—394, 1906.

C. F. Lorenz, Über Wirkungen der elektrischen Entladung auf die Acetylenflamme. Phys. Zeitschr. **8**, 20—23, 1907.

L. Cassuto e **A. Occhialini,** I potenziali esplosivi ad alte pressioni. — Legge di Paschen. Lincei Rend. **15**, 715—721, 1906.

J. Herweg, Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke. Phys. Zeitschr. **7**, 924—926, 1906.

J. E. Almy, The spark discharge in gases and vapors. Phys. Rev. **24**, 50 bis 59, 1907.

4. Elektrische Strahlen.

E. Carter, Über das Verhältnis der Energie der Röntgenstrahlen zur Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **21**, 955—991, 1906.

F. Paschen, Bemerkung zu der Diskussion über den Doppler-Effekt der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 924, 1906.

S. Kinoshita, Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen. Phys. Zeitschr. **8**, 35—38, 1907.

R. S. Willows, Anode rays. Nat. **75**, 173, 1906.

F. v. Lerch, Über die Strahlung von Thorium *A*. Phys. Zeitschr. **7**, 913 bis 915, 1905.

E. Meyer, Die Absorption der α-Strahlen von Radiotellur (Radium F) in Metallen. Phys. Zeitschr. **7**, 917—920, 1906.

E. P. Adams, The absorption of alpha rays in gases and vapors. Phys. Rev. **24**, 108—114, 1907.

E. Rutherford, The velocity and energy of the α particles from radioactive substances. Phil. Mag. **13**, 110—117, 1907.

O. W. Richardson, The α rays. Nat. **75**, 223—224, 1907.

H. N. Mc Coy und **H. M. Goettsch,** Die Absorption der α-Strahlen des Uraniums. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1555—1560, 1906.

5. Die Ionen in Metallen.

R. S. Willows, Electrical resistance of alloys. Phil. Mag. **12,** 604—609, 1906.

W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **51,** 397—433, 1906.

M. Coste, Sur la conductibilité électrique du sélénium. C. R. **143,** 822 bis 823, 1906.

P. v. Schrott, Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einfluß von Wärme und Licht. Phys. Zeitschr. **8,** 42, 1907.

L. Grunmach, Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle (nach gemeinsam mit Herrn Dr. F. Weidert ausgeführten Versuchen). Ann. d. Phys. **22,** 141 bis 179, 1907.

W. P. White, The constancy of thermoelements. Phys. Rev. **23,** 449 bis 474, 1906.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

G. Rudorf, Die Lichtabsorption in Elektrolyten. Jahrb. d. Rad. u. El. 3, 422—482, 1906.

L. Demolis, Études physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Conductibilités, densités et chaleurs spécifiques des solutions simples et complexes de chlorure de sodium et de soude caustique. Journ. chim. phys. **4,** 528—546, 1906.

E. Briner, Études physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Indices de réfraction, viscosités et coefficients de transport des solutions simples et complètes de chlorure de sodium. Journ. chim. phys. **4,** 547 bis 564, 1906.

Hollard, Conductibilités des mélanges d'acide sulfurique avec les sulfates. Formation de sels complexes d'hydrogène. Bull. soc. chim. **35,** 1240 bis 1255, 1906.

A. C. Cumming und **R. Abegg,** Über die Ionisation des Silbernitrats. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 18, 1907.

H. M. Goodwin and **H. A. Wentworth,** On the ionization of fused salts. Phys. Rev. **24,** 77—92, 1907.

H. C. Jones, E. C. Bingham und **L. Mc Master,** Über Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen: Wasser, Methylalkohol', Äthylalkohol und Aceton. VI. Zeitschr.f. phys. Chem. **57,** 193—243, 257—320, 1906.

W. Plotnikow, Die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Brom und Äther. Zeitschr. f. phys. Chem. **57,** 502—506, 1906.

Ch. G. Carroll, Ionic velocity and ionic hydration. Amer. Chem. Journ. **36,** 594—599, 1906.

R. Lorenz und **W. Ruckstuhl,** Untersuchungen über die Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares. Zeitschr. f. anorg. Chem. **52,** 41—47, 1907.

O. M. Corbino, Studio ottico degli strati sottili deposti per elettrolisi su un anodo di alluminio. N. Cim. **12,** 113—136, 1906.

G. Schulze, Über das Verhalten von Aluminiumanoden. Ann. d. Phys. **21**, 929—954, 1906.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. Haber und **G. W. A. Förster,** Über die Knallgaskette. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 289—314, 1906. III. ebenda **51**, 356—368, 1906.

H. Hauser, Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. Diss. Zürich 1906.

B. Kanewski, Über das Trockenelement von Hellesen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 283—288, 1906.

L. Kahlenberg and **A. S. Mc Daniel,** Potential differences between manganese and lead peroxides and various aqueous and non-aqueous solutions. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **9**, 365—373, 1906.

A. C. Cumming und **R. Abegg,** Zur Elektrochemie des Bleis. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 19—21, 1906.

A. C. Cumming und **R. Abegg,** Zur Eliminierung der Flüssigkeitspotentiale. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 17—18, 1907.

M. K. Thompson, Free energy of halogen and oxygen compounds computed from potential measurements. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **9**, 337—352, 1906.

W. H. Patterson, The carbon cell. Phil. Mag. **13**, 181—186, 1907.

G. Hostelet, Du rôle de la diffusion dans le fonctionnement d'une electrode. Journ. chim. phys. **4**, 507—527, 1906.

H. Danneel, Zeitlicher Verlauf der Polarisation während elektrolytischer Vorgänge. Elektrot. Zeitschr. **27**, 1202—1204, 1906.

C. Mc Ch. Gordon und **F. E. Clark,** Die Polarisationskapazität des Eisens und ihre Bedeutung für die Passivität. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1534—1541, 1906.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. A. Lorentz, On positive and negative electrons. Proc. Amer. Phil. Soc. **45**, 103—109, 1906.

P. Hertz, Die Bewegung eines Elektrons unter dem Einflusse einer longitudinal wirkenden Kraft. Götting. Nachr. **1906**, 229—268.

E. Lecher, Elementare Darstellung zweier elektrischer Fundamentalsätze vom Standpunkte der Elektronentheorie. Wien. Ber. **115**, 1291—1297, 1906.

A. Righi, Sulla massa elettromagnetica dell'elettrone. N. Cim. **12**, 247—266, 1906.

L. de la Rive, Sur l'introduction du facteur de Doppler dans la solution des équations de la théorie des électrons. Arch. sc. phys. et nat. **22**, 321—323, 1906.

G. F. C. Searle, The impulsive motion of electrified systems. Phil. Mag. **13**, 118—148, 1907.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

P. Weiß, La variation du ferromagnétisme avec la température. C. R. **143**, 1136—1139, 1906.

P. Weiß, Sur la théorie des propriétés magnétiques du fer, au delà de la température de transformation. C. R. **144**, 25—28, 1907.

H. W. March, Magnetic susceptibility of mixtures of solutions. Phys. Rev. **24**, 29—36, 1906.

K. Honda and **T. Terada,** On the change of elastic constants of ferromagnetic substances by magnetization. Phil. Mag. **13**, 36—83, 1907.

B. V. Hill, The irreversibility of the Heusler alloys. Phys. Rev. **23**, 498 bis 503, 1906.

J. Beckenkamp, Bemerkung über die Magnetisierung der dem Thomsonschen Gesetze nicht folgenden Mineralien. Zeitschr. f. Krist. **42**, 512 bis 514, 1906.

Cl. K. Studley, On the magnetic susceptibility and temperature coefficients of $CuSO_4$ and $MgSO_4$ solutions. Phys. Rev. **24**, 22—28, 1907.

D. O. S. Davies, Magnetostriction. Nat. **75**, 102, 1906.

L. Grunmach, Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle (nach gemeinsam mit Herrn Dr. F. Weidert ausgeführten Versuchen). Ann. d. Phys. **22**, 141—179, 1907.

S. Shimizu and **Tanakadate,** Wiedemann effect in ferromagnetic metals at high temperatures. Tokyo S. **3**, 142—149, 1906.

T. Yosida and **H. Kadooka,** Experimental determinations on distributions of induced magnetism in cylinders and ellipsoids. Tokyo S. **3**, 150 bis 158, 1906.

L. Orlando, Nuove osservazioni sul problema del induzione magnetica. Lincei Rend. **12**, 767—771, 1906.

W. H. Eccles, The effect of electrical oscillations on iron in a magnetic field. Proc. Phys. Soc. London **20**, 276—288, 1906.

Ch. Maurain, Les détecteurs magnétiques et l'action des oscillations électriques sur l'aimantation. Journ. de phys. **6**, 5—25, 1907.

L. R. Ingersoll, An improved method of measuring the infrared dispersion of magnetic rotation and the magnetic rotatory dispersion of water. Phys. Rev. **23**, 489—497, 1906.

J. Becquerel, Sur une explication théorique des phénomènes magnéto-optiques observés dans un cristal. C. R. **143**, 890—892, 1906.

J. Becquerel, Sur les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique dans les cristaux. C. R. **143**, 962—964, 1906.

J. Becquerel, Sur les modifications dissymétriques de quelques bandes d'absorption d'un cristal sous l'action d'un champ magnétique. C. R. **143**, 1133—1136, 1906.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

M. Planck, Bemerkung über die Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 695—696, 1906.

A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. **22,** 180—190, 1907.

E. T. Whittaker, On the distribution of energy in the continuous spectrum. Month. Not. Roy. Astron. Soc. **67,** 85—88, 1906.

A. Amerio, Sul potere emissivo del carbone. N. Cim. **12,** 163—171, 1906.

E. Kielhauser, Notiz über das Leuchten von Aluminiumelektroden in verschiedenen Elektrolyten. Wien. Ber. **115,** 1335—1337, 1906.

L. Holborn und **S. Valentiner,** Eine Vergleichung der optischen Temperaturskala mit dem Stickstoffthermometer bis 1600°. Ann. d. Phys. **22,** 1—48, 1907.

C. W. Waidner and **G. K. Burgess,** Temperature and selective radiaton of glowlamps. Electrical World **48,** 915—917, 1906.

U. Panichi, Über die Änderung der optischen Eigenschaften der Mineralien mit der Temperatur. Mem. Acad. Lincei **6,** 38—74, 1906.

K. Scheel, Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Verh. D. Phys. Ges. **9,** 24—36, 1907.

O. M. Corbino, Studio ottico degli strati sottili deposti per elettrolisi su un anodo di alluminio. N. Cim. **22,** 49—63, 1907.

A. Mey, Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der optischen Konstanten der Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. 45 S. Diss. Leipzig 1906.

J. W. Gifford, The refractive indices of water and sea-water. Proc. Roy. Soc. **78,** 406—409, 1906.

E. C. C. Baly and **A. W. Stewart,** The origin of color. I. Astrophys. Journ. **24,** 133—135, 1906.

W. N. Hartley, Das Studium der Absorptionsspektren farbloser und gefärbter Substanzen in Beziehung zu ihrer chemischen Struktur. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 359—371, 1906.

G. Rudorf, Die Lichtabsorption in Elektrolyten. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 422—482, 1906.

W. W. Coblentz, Kristallwasser und Konstitutionswasser. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 397—421, 1906.

G. Wulff, Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Kristalle. II. Zeitschr. f. Krist. **42,** 558—586, 1907.

A. E. H. Tutton, Allgemeine Erklärung des Phänomens der Dispersion in gekreuzten Achsenebenen. Zeitschr. f. Krist. **42,** 554—557, 1907.

H. Großmann, Über Drehungssteigerung und Drehungsumkehrung. Ztschr. f. phys. Chem. **57,** 533—556, 1907.

G. J. Elias, Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation. Phys. Zeitschr. **7,** 931—933, 1906.

J. Becquerel, Sur une explication théorique des phénomènes magnétooptiques observés dans un cristal. C. R. **143,** 890—892, 1906.

J. Becquerel, Sur les phénomènes de polarisation rotatoire magnètique dans les cristaux. C. R. **143,** 962—964, 1906.

J. Becquerel, Sur les modifications dissymmétriques de quelques bandes d'absorption d'un cristal sous l'action champ magnétique. C. R. **143,** 1133—1136, 1906.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. Kielhauser, Notiz über das Leuchten von Aluminiumelektroden in verschiedenen Elektrolyten. Wien. Ber. **115**, 1335—1337, 1906.

G. Urbain, Recherche des éléments qui produisent la phosphorescence dans les minéraux. Cas de la chlorophane, variété fluorine. C. R. **143**, 825 bis 827, 1906.

G. Urbain et **C. Scal,** Sur le spectre de phosphorescence ultra-violet des fluorines. Variations du spectre de phosphorescence d'un même élément dans un même diluant. C. R. **144**, 30—32, 1907.

C. S. St. Webster, Note on fluorescence, luminescence and chemical constitution. Chem. News **94**, 293, 1906.

O. Silberrad, The relationship of color and fluorescence to constitution. I. The condensation products of mellitic and pyromellitic acids with resorcinol. Journ. chem. soc. **89**, 1787—1811, 1906.

T. S. Elston, Die Fluoreszenz des Anthrazendampfes. Johns Hopkins Univ. Circ. **186**, 38—40, 1906.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

S. Kinoshita, Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen. Phys. Zeitschr. **8**, 35—38, 1907.

F. Paschen, Bemerkung über den Doppler-Effekt der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 924, 1906.

G. A. Schott, Ionisation and absorption and anomalous dispersion. Nat. **75**, 271, 1907.

J. E. Lilienfeld, Über die anomale Dispersion in der positiven Lichtsäule der Glimmentladung. Verh. D. Phys. Ges. **8**, 637—639, 1906.

W. Beckmann, Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenheit der Teile des galvanischen Lichtbogens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 335—349, 1906.

A. Fowler, Chanced lines of iron in the region F to C. Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **67**, 154—156, 1906.

W. B. Anderson, A spectroscopic study of the spark spektrum. Astrophys. Journ. **24**, 221—254, 1906.

W. N. Hartley, Note on the continuous rays observed in the spark spectra of metalloids and some metals. Proc. Roy. Soc. **78**, 403—405, 1906.

E. E. Mogendorff, On a new empiric spectral formula. Proc. Amsterdam **9**, 434—443, 1906.

G. A. Schott, A kinematical explanation of groups of spectrum lines with constant frequency-difference. Phil. Mag. **12**, 579—589, 1906.

R. W. Wood, Bemerkung über die Selbstumkehrung der Wasserstofflinien. Phys. Zeitschr. **7**, 926—927, 1906.

H. G. Gale, The effect of temperature on metallic spectra. Phys. Rev. **24**, 118—119, 1907.

R. W. Wood, Fluorescence and magnetic rotation spectra of sodium vapor and their analysis. Proc. Amer. Acad. **42**, 233—260, 1906,

W. M. Watts and **H. M. Wilkinson,** On the „Swan" spektrum. Phil. Mag. **12,** 581—585, 1906.
P. Genter, Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren. 55 S. Diss. Bonn 1906.
Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4,** 255—291, 293—333, 1906.
W. W. Coblentz, Infra red emission spectrum of burning carbon disulphide. Phys. Rev. **24,** 72—76, 1907.

13. Röntgenstrahlen.

Ch. Jensen, Durch Radium- bezw. Röntgenstrahlen hervorgerufene Münzabbildungen. Ann. d. Phys. **21,** 901—912, 1906.
E. Carter, Über das Verhältnis der Energie der Röntgenstrahlen zur Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **21,** 955—991, 1906.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Barlow and **W. J. Pope,** A development of the atomic theory which correlates chemical and crystalline structure and leads to a demonstration of the nature of valency. Journ. chem. soc. **89,** 1675—1744, 1906.
J. Monckman, On a natural system of arranging the chemical elements, in which they fall into the periodic groups, based solely upon the atomic volumes and the combining weights. Chem. News **95,** 5—9, 1907.
W. N. Hartley, Das Studium der Absorptionsspektren farbloser und gefärbter Substanzen in Beziehung zu ihrer chemischen Struktur. Jahrb. d. Rad. u. El. **3,** 359—371, 1906.
S. Tanatar, Über die Atomverhältnisse und das Atomgewicht des Berylls. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38,** 809—820, 1906.
G. D. Hinrichs, Sur le poids atomique absolu du dysprosium. C. R. **143,** 1143—1145, 1906.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

M. G. Levi e **F. Ageno,** Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoroioni. Lincei Rend. **15,** 549—555, 615—620, 1906.
P. Dutoit et **H. Demierre,** Réactions ioniques dans l'acétone. Journ. chim. phys. **4,** 565—575, 1906.
F. Fischer und **R. Massenez,** Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. Zeitschr. f. anorg. Chem. **52,** 202—218, 1907.
S. Maresca, Sul comportamento dell'anodo di magnesio. N. Cim. **12,** 155 bis 163, 1906.
C. Mc Ch. Gordon, The capacity and resistance of aluminium anode films. Phys. Rev. **24,** 60—71, 1907.
G. J. Kemmerer, Disintegration of carbon cathodes in the electrolysis of

fused sodium chloride. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **9**, 117—119, 1906.

C. **Mc Ch. Gordon** und **F. E. Clark**, Die Polarisationskapazität des Eisens und ihre Bedeutung für die Passivität. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1534—1541, 1906.

E. Müller und **F. Spitzer**, Bildung von Kupferoxyd durch Elektrolyse. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 25—27, 1907.

J. W. Turrentine, Copper cathodes in nitric acid. Journ. phys. chem. **10**, 715—720, 1906.

A. Coppadoro, Elektrolyse der Alkalichloride mit Wechselstrom. II. Gazz. chim. ital. **36**, 321—328, 1906.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

R. Pohl, Über Zersetzung von Ammoniak und Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung. Ann. d. Phys. **21**, 879—900, 1906.

W. A. D. Rudge, The action of radium and certain other salts on gelatin. Proc. Roy. Soc. **78**, 380—384, 1906.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. D. Bancroft, Photochemistry and the phase rule. Journ. phys. chem. **10**, 721—728, 1906.

M. Trautz, Über photochemische Verzögerung und Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 351—359, 1906.

A. Anschütz, Versuche über den Einfluß des Lichtes auf das Kristallisieren übersättigter Lösungen. Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalogenen. Diss. Freiburg 1905.

F. Alefeld, Eine neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 364—366, 1906.

R. Ciusa, Intorno all'azione della luce sopra le ossime. Lincei Rend. **15**, 721—728, 1906.

F. H. Eykman und **A. P. H. Trivelli**, Über die Lichteinwirkung auf photographische Platten. Ann. d. Phys. **22**, 109—203, 1907.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

E. Rutherford, Die Radioaktivität. Berlin, J. Springer, 1907.

H. Wilde, On some points of chemical philosophy involved in the discovery of radium and the properties of its combinations. Mem. Manchester Soc. **51**, Nr. 2, 13 S., 1906.

H. Greinacher, Über einige radioaktive Probleme. Naturw. Rundsch. **21**, 671—675, 683—686, 1906.

19. Wärme und Strahlung aus aktiven Stoffen.

E. Rutherford, The velocity and energy of the α particles from radioactive substances. Phil. Mag. **13**, 110—117, 1906.

E. Meyer, Die Absorption der α-Strahlen von Radiotellur (Radium *F*) in Metallen. Phys. Zeitschr. **7**, 917—920, 1906.

E. P. Adams, The absorption of alpha rays in gases and vapors. Phys. Rev. **24**, 108—114, 1907.

O. W. Richardson, The α rays. Nat. **75**, 223—224, 1907.

H. N. Mc Coy und **H. M. Goettsch,** Die Absorption der α-Strahlen des Uraniums. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1555—1560, 1906.

H. M. Goettsch, Die Absorptionskoeffizienten von Uraniumverbindungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1541—1555, 1906.

F. v. Lerch, Über die Strahlung des Thorium *A*. Phys. Zeitschr. **7**, 913 bis 915, 1906.

A. S. Eve, On the relative activity of radium and thorium measured by the Gamma-radiation. Sill. Journ. **22**, 477—480, 1906.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften aktiver Stoffe.

St. Meyer und **E. v. Schweidler,** Bericht über die Endglieder der Radiumzerfallsreihe (Radioblei). Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 381—397, 1906.

B. Boltwood, Note on the production of radium by actinium. Sill. Journ. **22**, 537—538, 1906.

B. Boltwood, Notiz über die Erzeugung von Radium aus Aktinium. Phys. Zeitschr. **7**, 915—916, 1906.

R. J. Strutt, Presence of neon in radioactive minerals. Nat. **75**, 102, 1906.

O. Hahn, On radioactinium. Phil. Mag. **13**, 165—180, 1907.

E. H. Büchner, The composition of thorianite and the relative radioactivity of its constituents. Proc. Roy. Soc. **78**, 385—391, 1906.

E. H. Büchner, Die Zusammensetzung des Thorianits und die relative Radioaktivität seiner Bestandteile. Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 372—380, 1906.

F. Wächter, Über das Verhalten der radioaktiven Uran- und Thorverbindungen im elektrischen Lichtbogen. Wien. Ber. **115**, 1247—1260, 1906.

21. Radioaktive Umwandlung.

St. Meyer und **E. v. Schweidler,** Bericht über dieEndglieder der Radiumzerfallsreihe (Radioblei). Jahrb. d. Rad. u. El. **3**, 381—397, 1906.

B. Boltwood, Note on the production of radium by actinium. Sill. Journ. **22**, 537—538, 1906.

B. Boltwood, Radium and its disintegration products. Nat. **75**, 223, 1907.

E. Rutherford, Production of radium from actinium. Nat. **75**, 270—271, 1907.

H. N. Mc Coy and **W. H. Ross,** The relation between uranium and radium. Phys. Rev. **24**, 124—125, 1907.

H. S. Allen, Radium, actinium and helium. Nat. **75**, 126, 1906.

B. Walter, Radium and helium. Nat. **75**, 102, 1906.

22. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

Ch. Jensen, Durch Radium- bezw. Röntgenstrahlen hervorgerufene Münzabbildungen. Ann. d. Phys. **21**, 901—912, 1906.

W. A. D. Rudge, The action of radium and certain other salts on gelatin. Proc. Roy. Soc. **78**, 380—384, 1906.

Ch. Baskerville, Coloration of didymium glass by radium chloride. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1541—1555, 1906.

J. L. Mc Kee and **W. B. Morton,** The effect of radium on the strength of threads. Nat. 75, 224, 1907.

A. A. C. Swinton, The effect of radium in facilitating the visible electric discharge in vacuo. Proc. Phys. Soc. London **20**, 273—276, 1906.

23. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

R. J. Strutt, Presence of neon in radioactive minerals. Nat. **75**, 102, 1906.

R. J. Strutt, Helium and argon in common rocks. Nat. **75**, 271, 1907.

W. Marckwald, Über Uranerze aus Deutsch-Ostafrika. Zentralbl. f. Min. **1906**, 761—763.

G. Magri, Sulla radioattività dei fanghi termali depositati negli stabilimenti dei bagni di Lucca (Toscana). Lincei Rend. **15**, 699—704, 1906.

H. W. Schmidt, Radioaktivitätsmessungen in St. Joachimsthal. Phys. Zeitschr. **8**, 1—5, 1907.

G. Costanzo und **C. Negro,** Über die Radioaktivität des Regens. Phys. Zeitschr. **7**, 921—924, 1906.

K. W. F. Kohlrausch, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XXVII. Über Radiuminduktion in der atmosphärischen Luft und eine Methode zur absoluten Messung derselben. Wien. Ber. **115**, 1263—1268, 1906.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

4. Band. Jahr 1907. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Über positive und negative Elektronen.[1])

Von **H. A. Lorentz.**

Der ruhmvolle Gründer unserer Gesellschaft wird für alle Zeiten einen hervorragenden Platz in der Geschichte der Naturwissenschaften einnehmen, nicht nur wegen seiner Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der Elektrizität und wegen seiner Erfindung des Blitzableiters, sondern auch um seiner theoretischen Anschauungen willen. Franklin versuchte, alle zu seiner Zeit bekannten elektrischen Erscheinungen mit Hilfe eines einzigen elektrischen Fluidums zu erklären, und zwar nahm er an, daß dieses Fluidum in allen ponderablen Körpern, wenn sie sich in ihrem natürlichen oder unelektrischen Zustande befinden, in gewissen bestimmten Mengen vorhanden sei, und in positiv oder negativ geladenen Körpern in größeren oder kleineren Mengen. Dieser Anschauung stand die andere Lehre von zwei elektrischen Fluiden gegenüber, welche in der Zeit vor dem Auftreten Maxwells als Grundlage der mathematischen Theorie der Elektrizität diente und von den Physikern angenommen wurde, die, wie Riemann, Weber und Clausius, die elektrostatischen und elektrodynamischen Erscheinungen durch ein einziges Grundgesetz für die Wechselwirkung zwischen elektrischen Teilchen zu erklären suchten.

Vor etwa fünfundzwanzig Jahren untersuchten viele Physiker die verschiedenen Gesetze dieser Art, welche aufgestellt worden waren, besonders die von Weber und Clausius, auf ihren größeren oder geringeren Wert hin, und im Zusammenhange damit wurde viel über die Bewegung der beiden Elektrizitäten in einem elektrischen Strom diskutiert. Während man auf Grund des Weberschen Gesetzes allgemein annahm, daß sie in entgegengesetzten Richtungen mit gleichen

1) Vortrag, gehalten in der American Philosophical Society am 17. April 1906.

Geschwindigkeiten wandern, vermochte Clausius sich von dieser Einschränkung frei zu machen und sogar anzunehmen, daß eine der beiden Elektrizitäten überhaupt keine Bewegung besitze.

Nachdem diese Fragen eine Zeitlang durch die allgemeine Verbreitung der Maxwellschen Anschauungen viel von ihrem Interesse eingebüßt hatten, sind sie wieder aufgetaucht und haben sogar in der modernen Elektronentheorie grundlegende Bedeutung gewonnen. Ich möchte deshalb Ihre Aufmerksamkeit für ein paar Augenblicke auf diese Fragen lenken, und ich hoffe, der Gegenstand wird Ihnen der gegenwärtigen Veranlassung angemessen erscheinen, denn er ähnelt einigermaßen der alten Frage, ob man das eine einzelne Fluidum Franklins oder eine positive und eine negative Elektrizität annehmen solle.

Um Ihnen den Zusammenhang zu zeigen, darf ich wohl bemerken, daß wir dem Dualismus niemals ganz entweichen können, dem Dualismus als dem Begriff zweier Dinge miteinander entgegengesetzten Eigenschaften, der sich unserm Verstande aufdrängt, sobald wir an das Studium der Erscheinungen herantreten. In der Tat stattete die unitarische Theorie, indem sie nur eine einzige Elektrizität anerkannte, die gewöhnliche Materie mit den Eigenschaften des fehlenden Fluidums aus. Sie sah sich gezwungen, das Vorhandensein einer gegenseitigen Abstoßung nicht nur zwischen den Teilchen der Elektrizität, sondern auch zwischen denen der Materie anzunehmen, und zu diesen Kräften noch eine Anziehung zwischen einem Teilchen der Materie und einem Elektrizitätsteilchen hinzuzufügen. Diese Annahme unterscheidet sich nicht viel von einer Theorie von zwei Fluiden; sie ist ihr sogar praktisch äquivalent, wenn man annimmt, daß eines der beiden Fluiden beständig an die ponderable Materie gebunden ist. Wir werden schließlich, streng gesprochen, nicht zu wählen haben zwischen einer Elektrizität oder zwei Elektrizitäten, sondern zwischen einer oder zwei beweglichen Elektrizitäten, in moderner Ausdrucksweise zwischen einer oder zwei Arten von beweglichen Elektronen.

Ich werde mich auf den Fall metallischer Körper beschränken und will zunächst von einer Erscheinung reden, welche auf den ersten Blick zur Herbeiführung einer Entscheidung ausreichend erscheinen dürfte.

Wir wollen ein sehr dünnes rechteckiges Metallblech betrachten, welches in seiner Längsrichtung — wir wollen einmal annehmen in der Richtung von links nach rechts — von einem elektrischen Strom durchflossen werde und in ein Magnetfeld gebracht werde, dessen Kraftlinien auf dem Bleche senkrecht stehen. Wir wollen zunächst annehmen,

daß der Strom in einem — natürlich nach rechts gerichteten — Strome positiver Elektronen bestehe. Dann wird, einer wohlbekannten Regel zufolge, auf jedes dieser Elektronen eine von dem Magnetfeld herrührende und sowohl zu den Kraftlinien als auch zur Stromrichtung senkrecht gerichtete Kraft wirken. Diese Kraft wird die Elektronen in der Richtung quer von einer Kante des Bleches nach der anderen hin zu treiben streben, und infolgedessen wird, wenn man zwei Punkte dieser Kanten, die bei Abwesenheit eines Magnetfeldes sich auf gleichem Potential befinden würden, miteinander durch einen leitenden Draht verbindet, in diesem ein Strom auftreten. Eine ähnliche Wirkung, nur in umgekehrter Richtung, würde entstehen, wenn der Strom in einem Strome negativer Elektronen bestände. Das ist leicht einzusehen, wenn man sich gegenwärtig hält, daß die Bewegung der negativen Teilchen der nominellen Stromrichtung entgegengesetzt gerichtet angenommen werden muß, und daß die von einem Magnetfelde auf ein in Bewegung befindliches Elektron ausgeübte Kraft dieselbe bleibt, wenn das Vorzeichen der Ladung und der Richtungssinn der Bewegung gleichzeitig umgekehrt werden. Daher werden die negativen Teilchen infolge ihrer Bewegung von rechts nach links nach derselben Kante des Bleches hingetrieben werden wie im ersten Falle die positiven Ionen; die Richtung des in dem Verbindungsdrahte hervorgerufenen Stromes wird demnach umgekehrt sein.

Nachdem wir soweit gelangt sind, können wir auch sehen, welche Wirkung das Magnetfeld hervorbringen wird, wenn der Strom, den wir durch das Metallblech schicken, in einer Strömung sowohl positiver als auch negativer Teilchen in entgegengesetzten Richtungen besteht, derart, daß seine Intensität als die Summe der Intensitäten der beiden Teilströme i_1 und i_2 angesehen werden kann. Wir werden dann eine Übereinanderlagerung zweier entgegengesetzter Effekte haben, von denen jeder, entsprechend den Größenverhältnissen von i_1 und i_2, überwiegen kann.

Die Erscheinung, welche wir auf Grund der voraufgegangenen Überlegung erwarten dürfen, ist nun tatsächlich beobachtet worden. Ich brauche Ihnen wohl kaum zu sagen, daß sie von Professor Hall entdeckt worden ist, welcher damals im Laboratorium der Johns Hopkins University arbeitete, und zwar zu einer Zeit, als von einer Elektronentheorie noch kaum irgendwie die Rede war. Der Effekt ist für eine große Anzahl von Metallen untersucht worden, und es hat sich herausgestellt, daß er in verschiedenen Substanzen verschiedene Richtung hat. Das ist für unsere Erörterungen von besonderer Wichtig-

keit, denn es scheint ein Beweis dafür zu sein, daß wir uns tatsächlich zwei Arten freier Elektronen zu denken haben, mit der Maßgabe, daß in einem Körper die Bewegung der positiven und in einem anderen die der negativen vorherrschend ist.

Ich will nunmehr auf einige Schwierigkeiten hinweisen, die sich bei der weiteren Entwickelung dieser Auffassung eines elektrischen Stromes als einer doppelten Elektronenströmung darbieten. Nehmen wir beispielsweise den einfachen Fall, daß ein Strom durch die Berührungsstelle zweier Stücke verschiedener Metalle M und M', etwa vom ersteren zum letzteren, fließe. Ich betrachte zwei Querschnitte S und S' der beiden Metalle ganz nahe ihrer Trennungsfläche, und bezeichne mit n_1 die Anzahl positiver Teilchen, die in der Zeiteinheit in der nominellen Stromrichtung durch S hindurchgehen, mit n_2 die Zahl der im entgegengesetzten Sinne hindurchgehenden negativen Teilchen, und mit n'_1 und n'_2 die entsprechenden Zahlen für den Querschnitt S'. Wenn wir dann der Einfachheit halber annehmen, daß alle Elektronen gleiche Ladung haben, so erhalten wir

$$n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2,$$

aber damit ist natürlich nicht gesagt, daß n_1 und n_2 für sich gleich n'_1 und n'_2 sind. Wenn der Halleffekt in den beiden Substanzen nicht derselbe ist, so wird das Verhältnis zwischen n_1 und n_2 von dem zwischen n'_1 und n'_2 verschieden sein; es kann sehr wohl n_1 viel größer als n_2 und n'_1 viel kleiner als n'_2 sein.

Um unsere Vorstellungen festzulegen, wollen wir annehmen, daß

$$n_1 > n'_1$$

und

$$n'_2 > n_2$$

sein soll. Das bedeutet, daß die Anzahl positiver Elektronen, die in den Raum zwischen S und S' durch den erstgenannten dieser Querschnitte eintreten, größer ist als die Anzahl der durch den zweiten Querschnitt austretenden, so daß die Anzahl der in diesem Raume enthaltenen um $n_1 - n'_1$ zunehmen wird. Da nun eine gleiche Zunahme $n'_2 - n_2$ der Anzahl negativer Teilchen eintreten wird, so wird das Ergebnis in einer fortgesetzten Anhäufung gleicher positiver und negativer Ladungen an der Berührungsstelle bestehen, oder, wie wir auch sagen können, in einer Anhäufung neutraler Elektrizität. Umgekehrt würde beständig neutrale Elektrizität von der Kontaktstelle fortgeführt werden, wenn die Stromrichtung umgekehrt werden würde.

Es ist weiter zu bemerken, daß eine Änderung in der Verteilung neutraler Elektrizität selbst dann auftreten würde, wenn wir überhaupt

keinen Strom hätten; wenn zwei Arten beweglicher Elektronen vorhanden wären, so würde eine solche schon auf Grund der Ursachen entstehen, welche das Phänomen der Berührungselektrizität hervorrufen. Über diese Ursachen sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen zwei kurz erwähnt werden mögen. In seiner berühmten Arbeit über die Erhaltung der Energie erklärte Helmholtz die Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen durch gewisse Anziehungskräfte, welche auf sehr kleine Entfernungen seitens der materiellen Atome auf die Teilchen der elektrischen Fluiden, oder, wie wir heutzutage sagen müssen, der Elektronen, ausgeübt würden; wenn beispielsweise die positiven Teilchen von dem Metall M stärker angezogen werden, als von M', so wird dadurch auf die Entstehung einer positiven Ladung des erstgenannten Metalls hingewirkt werden. Eine hiervon ganz verschiedene Erklärung, die von Riecke und Drude aufgestellt worden ist, gründet sich auf die Annahme, daß die freien Elektronen in einem Metall ihren Anteil an der Molekularbewegung haben, durch welche man die Wärmeerscheinungen erklärt, daß sie sich also hin und her bewegen mit Geschwindigkeiten, deren Größe eine Funktion der Temperatur ist. Die Folge dieser Wärmebewegung muß ein gewisser Ausgleich der — durch die Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit gemessenen — Dichte sein, mit der die Elektronen über die angrenzenden Teile des Raumes verteilt sind. Es wird also, wenn bei derselben Temperatur das Metall M eine größere Menge freier positiver Elektronen enthält als M', das erstere Metall eine gewisse Anzahl davon verlieren und das zweite sie gewinnen, und das Potential von M' wird infolgedessen das von M überschreiten.

Wir brauchen uns nicht damit aufzuhalten, diese Theorien in ihren Einzelheiten zu betrachten; es wird genügen, zu bemerken, daß nach beiden die Ursachen, welche die Potentialdifferenz hervorbringen, auf eine sehr dünne Schicht nahe der Trennungsfläche der beiden Metalle beschränkt sind. Nun ist es klar, daß, was auch immer in dieser Schicht vor sich gehen mag, die Überführung von Elektronen aus einem Körper in den anderen erfolgen wird, bis die sie bedingenden Ursachen durch die hergestellte Potentialdifferenz aufgewogen sein werden. Ein Gleichgewichtszustand würde auf diese Weise bald erreicht werden, wenn nur eine einzige Art freier Elektronen vorhanden wäre. Gibt es deren aber zwei, so wird der Fall wesentlich anders sein. Die Ursachen, durch welche die positiven Elektronen durch die Berührungsstelle hindurch getrieben werden, sind durchaus verschieden von den Ursachen, von welchen die Strömung der negativen Teilchen

abhängt; es wird daher der Wert P der Potentialdifferenz, die erforderlich ist, um eine weitere Überführung der positiven Elektrizität zu verhindern, im allgemeinen verschieden sein von dem Werte Q, der erforderlich ist, um den Strom negativer Elektronen hintanzuhalten. Nun besteht aber nur eine einzige Potentialdifferenz, und es kann daher ein wahrer Gleichgewichtszustand niemals vorhanden sein, es sei denn, daß irgendein anderer Vorgang bestehe, der bisher noch nicht in Betracht gezogen worden ist. Durch die Bewegung der Teilchen, wie wir sie jetzt betrachten, könnte nur ein Zustand erreicht werden, in welchem die Potentialdifferenz einen solchen zwischen P und Q liegenden Wert besitzt, daß die beiden Elektronenarten in gleicher Anzahl nach derselben Seite fließen. Dieser Zustand würde insofern einen Endzustand darstellen, als keine weitere Änderung in den Ladungen oder in den Potentialen eintreten würde, er würde aber nicht als Gleichgewichtszustand bezeichnet werden können, weil eine unaufhörliche Strömung neutraler Elektrizität stattfinden würde.

Es entsteht nun in diesem Falle gerade wie in unserem ersten die Frage, was wird aus der sich ansammelnden neutralen Elektrizität werden? Wir können nicht annehmen, daß diese Mischung oder Vereinigung von positiven und negativen Elektronen absolut nichts sei, in dem Sinne, daß sie stundenlang oder gar tagelang einem Körper entzogen oder in ihm angehäuft werden könnte, ohne daß eine merkliche Veränderung seiner Eigenschaften erfolgte. Wir sind daher genötigt, uns irgendeinen neuen Vorgang zu denken, durch den die neutrale Elektrizität von den Stellen, wo sich sowohl positive als auch negative Elektronen ansammeln, wieder zu denen hin zurückgeführt wird, von denen sie fortwandern. Des weiteren ist leicht ersichtlich, daß eine derartige Hypothese unseren Zwecken nur dann dienen kann, wenn die bewegte neutrale Elektrizität sich n i c h t aus freien Elektronen zusammensetzt. Wäre dies nämlich der Fall, so würden folgerichtig durch alle Querschnitte des metallischen Systems dieselbe Anzahl positiver Teilchen und ebenfalls dieselbe Anzahl negativer hindurchgehen, und das haben wir ja gerade anfänglich bestritten. Wir müssen den Schluß ziehen, daß die neutrale Elektrizität als eine wirkliche, etwa paarweise, Vereinigung von positiven und negativen Elektronen anzusehen ist, als eine Vereinigung, die sich in einem Teile des Systems bildet und in einem anderen Teile, in den sie durch eine Art von Diffusion hineingetragen wird, wieder zerlegt wird.

Obschon diese Auslegung ziemlich kompliziert ist, so könnten wir sie doch gern annehmen, wenn wir dadurch eine vollkommen befrie-

digende Theorie erhalten könnten. Leider ist dies aber keineswegs der Fall; es läßt sich nämlich leicht zeigen, daß der Zustand, wie wir ihn uns eben vorgestellt haben, mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in Widerspruch stehen würde. Man kann nämlich als erwiesen annehmen, daß durch die Vereinigung eines positiven und eines negativen Elektrons ein gewisser Betrag von Wärme erzeugt werden wird, und daß umgekehrt Wärme absorbiert werden wird, wenn die Elektronen voneinander getrennt werden. Wenn nun, gemäß der Annahme, zu der wir geführt worden sind, neutrale Elektrizität in einem von zwei miteinander in Berührung stehenden Metallen aufgebaut und in dem anderen zerlegt werden würde, so würde fortgesetzt in dem ersten Körper Wärme entwickelt und in dem zweiten Wärme verzehrt werden. Das kann aber nach dem Carnotschen Prinzip niemals der Fall sein in einem System, das, wie es mit unseren Metallen geschehen kann, auf einer konstanten gleichförmigen Temperatur gehalten wird.

Wenn anders ich zu dieser letzten Bemerkung berechtigt bin, und wenn sie nicht durch irgendwelche neue Hypothese entkräftet werden kann, so brauchen wir unsere Vergleichung der beiden Theorien nicht weiter fortzusetzen; wir müssen sicher jeden Versuch aufgeben, die Erscheinungen durch die Annahme von zwei Arten beweglicher Elektronen zu erklären. Ich will nur noch ein weiteres Argument anführen, das sich aus unserer Kenntnis von den sogenannten Kanalstrahlen und den α-Strahlen radioaktiver Körper ziehen läßt. Es hat sich gezeigt, daß die positiven Elektronen, welche diese Strahlen bilden, eine Masse von derselben Größenodnung haben wie die der chemischen Atome, und dieser Umstand bietet eine kräftige Stütze für die Ansicht, daß in einem Metall die positiven Ladungen fest an den materiellen Atomen haften, und daß nur die negativen Elektronen sich frei über beträchtliche Entfernungen hin bewegen können.

Was nun den Hall-Effekt anlangt, der auf den ersten Blick so kräftig zugunsten der Theorie der zwei Fluiden zu sprechen schien, so werden wir zu untersuchen haben, ob er sich nicht aus den Bewegungen der negativen Elektronen allein erklären läßt. Wenn uns das gelingt, was vielleicht möglich sein wird, wenn wir tiefer in den Mechanismus des Phänomens eindringen, als wir dies bei unserer ziemlich oberflächlichen Erörterung getan haben, so werden wir schließlich zu einem System von Erklärungen gelangen, das mit der unitarischen Elektrizitätstheorie Franklins große Ähnlichkeit besitzt.

Leiden, April 1906.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 4. Mai 1907.)

Selektive Reflektion und Molekulargewicht von Mineralien.

Von **W. W. Coblentz.**

Verschiedene Stoffe zeigen im ganzen Spektrum, vom Ultraviolett anfangend bis zum weitesten Ultrarot, Banden selektiver Absorption und selektiver Reflektion. Alle bisher angestellten Versuche, festzustellen, ob diese Banden von der chemischen Zusammensetzung, vom Molekulargewicht, oder von der Anordnung der Atome im Molekül abhängig seien, alle diese Versuche haben bisher stets zu mehr oder minder widersprechenden Ergebnissen geführt, und zwar besonders hinsichtlich des Einflusses des Molekulargewichts. Ich selbst habe mich während der letzten paar Jahre mit verschiedenen Untersuchungen über diesen Gegenstand beschäftigt und bin erst neuerdings in der Lage, die meisten dieser Widersprüche aufklären zu können.

Einfluß der Struktur.

Eines der einfachsten Beispiele für den Einfluß der Struktur des Moleküls auf die Entstehung von Absorptionsbanden bietet der Kohlenstoff. In amorphem Zustande (als Graphit) ist er für alle Wellenlängen undurchlässig. Andererseits ist kristallinischer Kohlenstoff (Diamant) für Licht durchlässig, hat indessen mehrere breite Absorptionsbanden im Ultrarot.

Einfluß des Molekulargewichts und Einfluß von Atomgruppen.

Auf Grund verschiedener Betrachtungen darf man erwarten, bei einer Zunahme des Molekulargewichts eine Verschiebung der Absorptionsbanden in der Richtung gegen die größeren Wellenlängen hin zu finden. Es wurde gefunden, daß gewisse Atomgruppen, CH_3, NH_2, CO_2, SO_2, gewisse Absorptionsbanden hervorrufen; indessen war keine Verschiebung des Maximums der Bande zu entdecken, wenn die Anzahl der Atomgruppen im Molekül vermehrt wurde.[1]) Die Unstimmigkeit liegt darin, daß es nicht gelingt, zu unterscheiden zwischen dem Einfluß der Atomgruppen, durch welche die Absorptions- und Reflektionsbanden hervorgerufen werden sollen, und dem Einfluß der Anlagerung dieser Atom-

1) Siehe „Investigations of Infra Red Spectra", publ. by Carnegie Institution, 1905 und 1906.

gruppen an verschiedene Elemente (verschiedenes Atomgewicht), wodurch, wie nun gefunden worden ist, die Lage der Banden bestimmt wird. Auf Grund einer Untersuchung der Durchlässigkeits- und Reflektionsspektren einer Reihe homologer Verbindungen — beispielsweise der Sulfate und Karbonate von Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum und Blei — hat sich nun ergeben, daß die Lage der charakteristischen Bande mit wachsendem Molekulargewicht des metallischen Elementes, mit welchem die Atomgruppe zur Bildung der Verbindung vereinigt wird, gegen die größeren Wellenlängen hin verschoben wird. Diese Banden liegen in der Gegend von 4,5 μ und 6,5 μ für die Durchlässigkeit und in dem Gebiet von 7,8 μ bis 9,1 μ für die Reflektion.

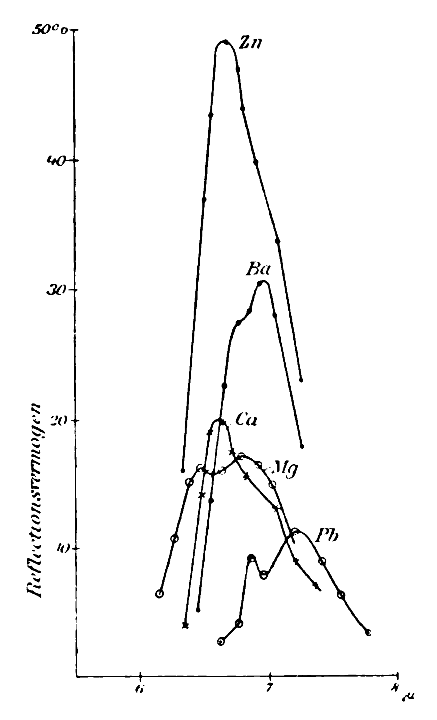


Fig. 1. Reflektionsbanden der Karbonate (*Mg*, *Ca*, *Zn*, *Ba*, *Pb*), CO_3.

In Figur 1 sind die Reflektionskurven für eine Reihe von Karbonaten — (*Mg*, *Ca*, *Zn*, *Ba*, *Pb*) CO_3 — wiedergegeben. Daraus wird ersichtlich, daß das Maximum der Reflektionsbande doppelt ist, und daß jedes Maximum mit zunehmendem Molekulargewicht des metallischen „Ions" gegen die größeren Wellenlängen hin verschoben ist.

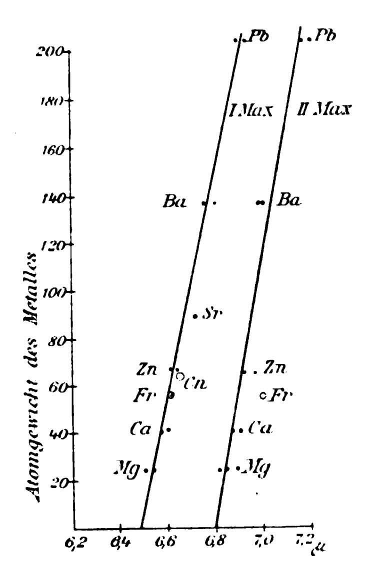


Fig. 2. Maximum der Reflektionsbanden der Karbonate (*Mg*, *Ca*, *Zn*, *Sr*, *Ba*; *FrCn* : *Pb*) CO_3. Zweite Gruppe des Medelejeffschen Systems.

In Figur 2 zeigt sich die Verschiebung dieser beiden Maxima noch deutlicher. Hier sind die Atomgewichte der Metalle als Ordinaten neben den Maximis der Banden für jedes Element aufgetragen. In solchen Fällen, wo die Banden breit und nicht genau bestimmt sind, wurden mehrere Ablesungen für das Maximum gemacht. In allen Fällen liegen sie aber sehr nahe an der ausgezogenen Linie. Strontiumkarbonat hat nur ein Maximum (vermutlich das Mittel aus den beiden), es fällt daher auf keine der beiden Kurven.

In Figur 3 sind die Maxima der drei Absorptionsbanden der Sulfate [1] (*Mg*, *Ca*, *Sr*, *Cd*, *Ba*) SO_4 aufgetragen, während in Figur 4 die Maxima der Reflektionsbanden der Sulfate (H_2, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*) SO_4 dargestellt sind. Es ist zu beachten, daß die Schwefelsäure, H_2SO_4, ein Maximum bei 8,62 μ hat, welches zu dem zweiten Maximum von *Ba* und *Sr* zu gehören scheint.

Im ganzen genommen reichen die dargestellten Ergebnisse hin, um nachzuweisen, daß das Molekulargewicht **tatsächlich die Lage** des Maximums **beeinflußt**; es ist aber zu beachten, daß die Verschiebung durch das metallische Atom oder „Ion" verursacht wird, an

1) A. a. O., Abschnitt III und IV, 1906.

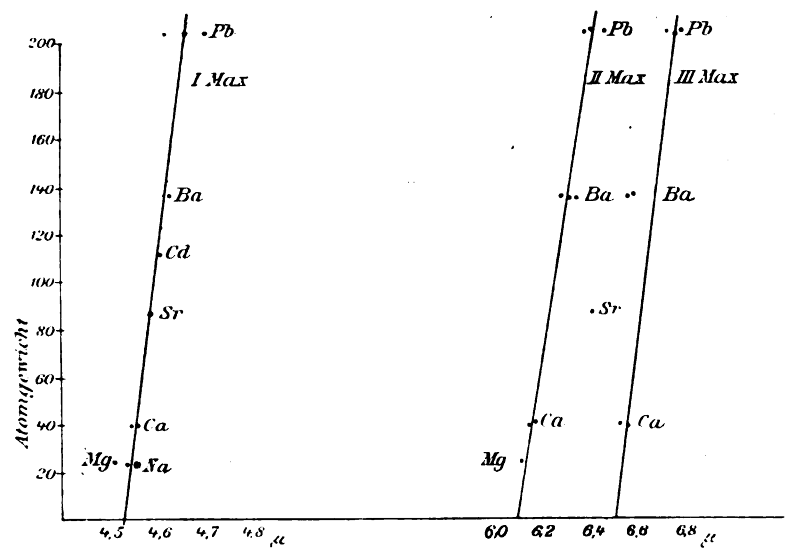


Fig. 3. **Maxima der Absorptionsbanden der Sulfate** (*Mg*, *Ca*, *Sr*, *Cd*, *Ba*) SO_4.

welche die Atomgruppe gebunden ist. Andererseits wird, nach früheren Ergebnissen, die Lage des Maximums durch die Anzahl der Atomgruppen nicht beeinflußt. Dasselbe gilt auch für das Kohlenstoffatom an sich. Die Atomgruppen sind mithin als die Ursache gewisser

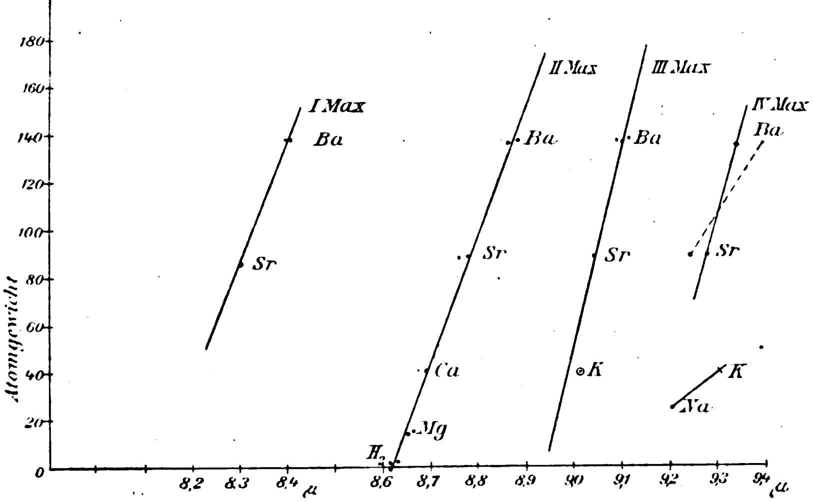


Fig. 4. **Maxima der Reflektionsbanden der Sulfate** (*H*, *Mg*, *Ca*, *SrBa*) SO_4

charakteristischer Absorptions- und Reflektionsbanden zu betrachten; die Lage dieser Banden aber wird durch das Atomgewicht des metallischen Atoms bestimmt, mit dem vereinigt die Atomgruppe die Verbindung bildet.

Washington, D. C., 22. März 1907.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 5. April 1907.)

Berichte.

Bericht über die Lumineszenz bei chemischen Vorgängen.

Von **M. Trautz.**

Literatur.

1. E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**, 446, 1888.
2. M. Trautz, Ztschr. phys. Ch. **53**, 1—115, 1905.
3. B. Radziszewski, Chem. Ber. **10**, 70, 321, 1877.
4. M. Trautz u. P. Schorigin, Ztschr. f. wiss. Phot. **3**, 121—130, 1905.
5. B. Radziszewski, Lieb. Ann. **203**, 305, 1880.
6. E. Bandrowski, Ztschr. phys. Ch. **15**, 323, 1894; **17**, 234, 1895.
7. J. M. Eder, Phot. Korr. 1887, 54.
8. Lenard u. Wolf, Wied. Ann. **34**, 918, 1888; Eders Phot. Mitteilgn. 1887, 344; Eders Jahrb. f. Phot. 1889, 347; 1891, 289; Phot. Rundschau 1895, 321; Phot. Archiv Juli 1896.
9. Wall, Brit. Journ. of Phot. 1904, 118.
10. Neuhauß, Eders Jahrb. f. Phot. 1896, 442.
11. Edwards, Eders Jahrb. f. Phot. 1904, 359.
12. Vaughton, Eders Jahrb. f. Phot. 1904, 359.
13. M. Trautz, Ztschr. f. wiss. Phot. **2**, 27, 1904; Ztschr. f. Elektroch. 1904, 593—596.
14. Brugnatelli, Gilb. Ann. **4**, 438, 1800; Annali di chimica **13**, Pavia 1797.
15. Pelletier, Journ. de pharm. **7**, 579.
16. P. Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper, Nürnberg 1811—1820, 596 ff.
17. Jonas, Arch. d. Apoth.-Vereins i. nördl. Deutschl. von R. Brandes **17**, 250, 1826.
18. Williams, Pogg. Ann. **39**, 490; Journ. pr. Ch. **6**, 92, 1837.
19. H. Baumhauer, Journ. pr. Ch. **102**, 123, 361, 1867.

20. E. Becquerel, La lumière; ses causes et ses effets, 1868, I.
21. J. Joubert, C. R. **78**, 1853—55, 1874.
22. Petrie, Rep. Brit. Assoc. 1850; Not. a. Abstr. S. 59, auch Annuaire de Millon et Reiset. 1851.
23. E. Linnemann, Journ. pr. Ch. **75**, 128, 1858.
24. T. L. Phipson, Rep. Brit. Assoc. 1859; Not. a. Abstr. S. 76, Ch. N. **17** 108, 1868.
25. Perkin, Journ. Chem. Soc. **41**, 363; Ber. **15**, 2155.
26. A. Kalähne, Ann. d. Phys. [4], **18**, 450—72, 1905.
27. Dizé, Ann. de Phys. **4**, 410, 1800.
28. Dessaignes, Journ. Phys. Chim. **67**, 460.
29. N. R. Campbell, Phil. Mag. [6], **9**, 545—49, 1905.
30. M. Trautz u. P. Schorigin, Ztschr. f. wiss. Phot. **3**, 80—90, 1905.
31. M. Guinchant, C. R. 1905, 1170—1171.
32. L. Gmelin, Handb. d. Chem. 1852, 1.
33. P. Hoering, Chem. Ber. 1542—60, 1904.
34. Wedekind, Ch. Ztg. **30**, 921, 1906.
35. Rob. de Jersey Fleming-Struthers u. J. E. Marsh, Proc. Ch. Soc. **21**, 67, 1905.
36. E. J. Russell, Eders Jahrb. f. Phot. 1900, 338—352.
Graetz, Phys. Ztschr. **5**, 688, 1905; **4**, 271, 1903; **4**, 160, 1902.
Precht u. Otsuki, Ann. d. Phys. [4], **16**, 890—906, 1905; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **3**, 1905.
O. Dony-Hénault, Phys. Ztschr. **4**, 416, 1903.
Lüppo-Cramer, Phot. Corr. 1902, 563; 1903, 670.
Merckens u. W. Kufferath, Ztschr. f. ang. Ch. **18**, 95—96, 1905.
Merckens, Ann. d. Phys. [4], **16**, 667—83, 1905.
37. O. Dammer, Handb. d. anorg. Ch. **1**, 431.
38. B. A. Schrötter, Wiener Ber. **9**, 414—19, 1852.
39. E. Jungfleisch, C. R. **40**, 444—449, 1905.
40. W. P. Jorissen, Chem. Weekblad 1904, 341.
41. E. Meyer u. E. Müller, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 332—36, 1905.
42. Harms, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik **1**, 291, 1904.
43. E. Bloch, Ann. chim. phys. [8], **4**, 25, 1905.
44. R. Schenck, F. Mihr u. H. Banthien, Ber. **39**, 1506—21, 1906.
45. Sarasin, Pogg. Ann. **140**, 425, 1870.
46. E. Fahrig, Chem. News. **62**, 39—40, 1890.
47. M. Otto, C. R. **123**, 1005—1007, 1896.
48. F. Richarz u. R. Schenck, Sitzber. d. Kgl. Preuß. Ak. d. W. 1903, 1102; **1904**, 490.
49. Joubert, Thèses présentés à la Faculté des Sciences de Paris 1874.
50. Th. Ewan, Ztschr. phys. Ch. **16**, 315—343, 1895.
51. Houton de Labillardière, Ann. de Chim. et de Phys. **16**, 304.
52. Friedel u. Ladenburg, Ann. de Chim. et de Phys. [4], **23**, 430.
53. van de Stadt, Ztschr. phys. Ch. **12**, 322, 1893.
54. Reicher u. Jorissen, Maandblad voor Natuurwetenschappen, Nr. 1, 1894.

55. Hélier, C. R. **122**, 1, 565.
56. Pélabon, C. R. **124**, 360, 1898.
57. Centnerszwer, Ztschr. phys. Ch. **26**, 1, 1898.
58. Jorissen und Ringer, Chem. News. **92**, 150—52, 1905.
59. Thorpe und Tutton, Chem. News. **61**, 212; **64**, 304.
60. K. Neumann, Chem. Ber. **16**, 139, 1882.
61. E. Pringsheim, Wied. Ann. **49**, 347, 1893.
62. H. B. Dixon und E. J. Russell, Chem. News **79**, 234, 1899.
63. R. Luther, Ztschr. phys. Ch. **30**, 628, 1899.
64. R. Luther und F. Weigert, Ztschr. phys. Ch. **51**, 297; **53**, 387, 1905.
65. M. Trautz, Ztschr. wiss. Phot. **4**, 351, 1906.
66. M. Trautz, Ztschr. wiss. Phot. **4**, 160, 1906.
67. O. Knoblauch, Ztschr. phys. Ch. **29**, 542, 1899.
68. W. Hallwachs, Phys. Zeitschr. **7**, 766, 1906.

Unter den chemischen Vorgängen hat man schon frühzeitig diejenigen besonders merkwürdig gefunden, bei denen Licht auftrat, ohne daß die Temperatur von der gewöhnlichen Lufttemperatur merklich abwich. So das Leuchten faulenden Holzes, das des Phosphors, das der Leuchtsteine. E. Wiedemann[1]) faßte alle diese Erscheinungen als Lumineszenz zusammen und stellte sie denen gegenüber, die nur an eine bestimmte Temperatur geknüpft und von Veränderungen der leuchtenden Systeme unabhängig sind. Diese letztere Strahlung erhielt die Bezeichnung reine Temperaturstrahlung. Doch blieb die Scheidung beider Gebiete bei Anwesenheit chemischer Veränderung leicht unscharf. Auf welche Weise diese Unschärfe zu beseitigen ist, werden wir weiter unten sehen.

Ohne alle weitere Messungen läßt sich, wenn man nur die Temperatur des leuchtenden Systems kennt, bloß in einer Klasse von Fällen sofort entscheiden, ob Lumineszenz sicher vorhanden ist. Von allen gleichtemperierten Körpern mit reiner Temperaturstrahlung weist der vollkommen schwarze für jede Wellenlänge das Maximum der reinen Temperaturstrahlung auf. Ferner ist erfahrungsgemäß ein vollkommen schwarzer Körper nicht fähig, unterhalb $+360^0$ bis 500^0 sichtbare Strahlung auszusenden, also kann erst recht kein anderer Körper unterhalb $+360^0$ sichtbare Temperaturstrahlung emittieren. Emittiert er aber unterhalb 360^0 sichtbare Strahlen, so können diese nicht reine Temperaturstrahlung sein, sondern sie müssen als Lumineszenz bezeichnet und ihr Entstehen auf chemische, mechanische oder elektrische Ursachen, bez. vorhergehende Bestrahlung zurückgeführt werden. Nur diese Klasse von Lumineszenzphänomenen, und zwar nur die von chemischen Vorgängen verursachten, sollen im folgenden als sicher berücksichtigt werden.

Es ergibt sich zunächst die Frage nach der Verbreitung derartiger Erscheinungen, nach der Art ihres Zusammenhangs mit der sie hervorrufenden chemischen Reaktion, insbesondere mit deren Geschwindigkeit, nach der Beziehung zur Natur der reagierenden Stoffe.

Hierbei zeigen sich vor allem Zusammenhänge mit der chemischen, daher auch mit der elektrischen Lichtempfindlichkeit, also mit „im engeren Sinn photochemischen“ und photoelektrischen Vorgängen. Bei der Besprechung dieser beiden letzteren Punkte ist die Natur des Lumineszenzlichts zu berücksichtigen. Unsere Kenntnisse hierüber werden daher den Beziehungen zu photochemischen Erscheinungen und dem Hallwachs-Effekte vorangestellt werden. Daran wird sich das Wenige anschließen, was sich bis jetzt über Kennzeichnung, Abtrennung und Entstehung von Chemilumineszenz allgemein aussagen läßt.

I. Leuchtphänomene bei chemischen Reaktionen unter + 360° C.

Um zunächst die Verbreitung der Lumineszenz und die chemischen Vorgänge, an die sie gebunden, zu erläutern, soll das vorliegende, meist qualitative Material kurz zusammengestellt werden.

Wir beginnen mit Oxydationsvorgängen. Da diese in alkalischen Systemen besonders begünstigt sind, so sind dem Parallelismus zwischen Lumineszenz-Intensität und Reaktionsgeschwindigkeit[2]) entsprechend, hier viel mehr Lumineszenz-Phänomene beobachtet worden, als in neutralen oder sauren Systemen.

Es leuchteten bei Oxydation mit H_2O_2 in alkalischer Lösung: Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, Isobutyl-, Amyl-, Cetyl-, Allylalkohol, Glyzerin, Mannit[2]), Form-, Paraform-, Acet-, Paraldehyd, Chloral-, Butylchloral-Hydrat, Palmitin-, Eruka-, Milch-[4]), Ölsäure[3]), Rizinusöl, Benzil, Amarin, Lophin, *o*-Kresol, Anilin, *m*-Chloracetanilid, *α*-Naphtylamin, Carbazol, Nitrodioxychinolin, Anthrazen, Chrysen.[4])

Ähnliches erhält man schon bei Oxydation von Lösungen organischer Stoffe in alkoholischem Kali mit Luftsauerstoff, insbesondere beim Schütteln in der Hitze. So leuchteten[3, 5]): Die einwertigen, primären, gesättigten Alkohole mit mehr als vier C-Atomen, Paraldehyd, Metaldehyd, Aldehyd-Ammoniak, Formaldehyd, Akrolein, Akrylammoniak, Cuminaldehyd, Furfurin, Hydrocinnamid, Hydranisamid, Anisidin, Disakryl, Önanthol, Ölsäure und die Produkte ihrer trockenen Destillation (außer Sebacylsäure), Elaidin-, Rizinusöl-, Gaidin-, Brassidin-, Behen-Säure, Taurochol-, Glykochol-, Cholsäure, Lecithin, Amarin, Lophin, Hydrobenzamid, die Terpene, Sylvinsäure, bei Luftzutritt belichtetes Benzol,

Toluol, Xylol, ferner Phenanthrenchinon, Allylalkohol, Mannit, Eruka-, Milch-Säure, Diphenylamin, β-Dinaphtylamin, Benzil, Phenyl-β-Naphtakridin. In allen von Radziszewski untersuchten Fällen bleichten die leuchtenden Lösungen Indigolösung, was auf Anwesenheit aktiven Sauerstoffs (O-Atome, O-Ionen, H_2O_2, Ozon?) hinweist.

Zusätze oxydierender Agenzien zu den leuchtenden Lösungen, sowie zu vielen anderen organischen Stoffen, riefen gleichfalls häufig Lumineszenz hervor oder verstärkten die schon vorhandene. Als Oxydationsmittel wurden so benutzt Chlormonoxydlösung, $HClO_3$, $HBrO_3$, Brom in Bromkalium, Jod in Jodkalium gelöst, Bromwasser, Jodwasser, Jodtinktur, Chlorgas. Auch Einwirkung von HCl-Gas rief häufig Leuchten hervor oder steigerte das vorhandene. Wieweit es sich hier in den heißen Lösungen noch um Oxydationen, wieweit es sich einfach um Fällungs-Lumineszenz (s. u.) handelte, wurde nicht untersucht. Namentlich letzterwähnte Trübung der Erscheinungen verdient Beachtung, da bei den beschriebenen Zusätzen häufig, doch nicht immer, Salze niedergeschlagen wurden.

In wäßriger, alkalischer Lösung konnte naturgemäß nur eine kleinere Anzahl organischer Stoffe untersucht werden wegen der häufig zu geringen Löslichkeit. Die Oxydation mit Luftsauerstoff gab Lumineszenz bei Form-, Acet-, Propion-, Valer-, Benz-, Salizyl-Aldehyd, Vanillin, Traubenzucker, Brenzkatechin, Eikonogen, Metol, Pyrogallol, Tannin, Gallussäure, α- und β-Naphtol, β-Oxynaphtoësäure.[4])

Bei gleichzeitiger Oxydation von Aldehyden und Phenolen war das Licht weit heller, als den einzelnen Komponenten entsprach. So leuchteten Phloroglucin, Pyrogallol, Hydrochinon, Resorzin, Metol, Adurol, Methylendipyrogallol mit Aldehyden, Alkali und Luft.[4])

Die Lumineszenz des Pyrogallols, die Radziszewski vergeblich gesucht hatte, wurde 1887 von Eder[7]) zum erstenmal beobachtet, der sie beim Behandeln einer aus dem Pyrogallolentwickler genommenen Bromsilbergelatineplatte mit Alaunlösung auffand. Lenard und Wolf[8]) und Wall[9]) fanden dasselbe. Erstere hielten die Tonerdefällung für wesentlich, was nicht zutrifft, da die Lumineszenz auch bei Anwendung von Zitronensäure[10]) oder Schwefelsäure[11]) statt Alaun auftritt.

Auch die Ansicht Vaughtons[12]), daß die Lumineszenz an die Gegenwart der Silbersalze geknüpft sei, ist in dieser Form nicht richtig, denn Trautz und Schorigin[4]) erhielten sie auch bei Behandlung von gewöhnlicher Gelatine, Leder oder Filtrierpapier mit Pyrogallolentwickler. Möglich bleibt eine Verstärkung des Lichts durch gleichzeitige Lumineszenz der Silbersalze immerhin, mindestens nach Vaugh-

tons Angaben. Er schreibt vor, man solle eine teilweise belichtete Bromsilbergelatineplatte etwa 10 Minuten lang in Pyrogallol-Soda entwickeln, waschen und in Aluminiumsulfatlösung legen. Es leuchten dann die Flüssigkeit (schwach) und die unbelichteten Stellen der Platte. Ebensolches ist nach H. J. Edwards bei Röntgenaufnahmen zu beobachten. Auch frisch gefälltes Bromsilber, mehrere Tage wohl verschlossen, dann hellem rotem Licht exponiert, mit Pyrogallol-Soda entwickelt, leuchtet nach den Angaben Vaughtons nach dem Abgießen des Entwicklers hell, grün. Hierbei scheint mir die Farbe des Lichts bemerkenswert, da Trautz und Schorigin bei Oxydation von Phenolen, im Gegensatz zu allen anderen Oxydationen, stets braunrotes bis rotes beobachtet hatten. Sie zeigten, daß man bei Anwendung selbst sehr kleiner Stoffmengen noch Licht wahrnehmen kann.

Mischt man[4]) zu 20 ccm 3prozentigem H_2O_2 ca. 10 ccm 20prozentige Sodalösung und fügt 5 ccm 0,04prozentige wäßrige Tanninlösung zu (= 0,002 g Tannin), so ist eben noch ein Leuchten wahrzunehmen. Führt man denselben Versuch mit Pyrogallol aus, so kann man sogar bei 0,001 prozentiger Lösung (= 0,00005 g) noch Licht bemerken. Es ist interessant, damit die Menge Phosphor zu vergleichen, die mittels des Elektroskops bei der Luftionen erzeugenden, lumineszierenden Oxydation desselben eben noch nachzuweisen ist. Sie beträgt nach Schenck 0,000004 g, also etwa $^1/_{12}$ obiger Menge.

Außerordentlich hell ist die Lumineszenz[4, 13]), die auftritt, wenn man zu einem Gemisch von 10 ccm 10prozentiger Pyrogallollösung, 20 ccm 40prozentiger Kaliumkarbonatlösung und 10 ccm 35prozentiger Formaldehydlösung (alle in H_2O gelöst) rasch 20—30 ccm 30prozentiges Hydroperoxyd zugibt. Man erhält so glühend rote Lumineszenz, die bei Anwendung eines Rückflußkühlers und schwächeren (5prozentigen) Hydroperoxyds gegen $^1/_2$ Stunde anhält.

Bemerkenswert ist, daß die Oxydation auf diese Weise nicht zu den gewöhnlichen stark gefärbten Produkten, sondern zu einer fast ganz farblosen Lösung führt.

Die Produkte der Reaktion sind vor allem Ameisensäure, Kohlendioxyd und Sauerstoff, sehr wenig Kohlenoxyd und Spuren von Wasserstoff. Die Reaktion ist, was das Mengenverhältnis der Produkte angeht, recht annähernd reproduzierbar. Sie verläuft unter Erhitzung bis zum schäumenden Sieden. Um ein Optimum des Leuchtens zu erhalten, muß das Verhältnis Formaldehyd zu Pyrogallol etwa wie 5—10 zu 1 sein.

Erhitzt man organische Stoffe mit Ätzalkalien ohne Wasserzusatz [2]), so erhält man häufig gleichfalls helles Leuchten beim Schütteln mit Luft, so bei Vaseline, Paraffin, Amyl-, Cetylalkohol, Form-, Paraform-, Acet-Aldehyd, Kalium-Acetat, -Palmitat, -Stearat, -Cerotat, -Erukat, Rizinusöl, Methacetin, Diphenylamin, Carbazol, Acenaphten, Anthrazen, Anthrachinon, Chinolin, *o*-Toluchinolin, Papaverin.

Bei vielen Stoffen genügt bloßes Erhitzen (event. zum Schmelzen und Schütteln) mit Luft.[2]) So bei Rohrzucker, Milchzucker, Federn, Baumwolle, Wolle, Kampfer, Schokolade, fetten und ätherischen Ölen, Terpentinöl, Schweiß, Wachs, Fett [14]), Holz [15]), Knochen, Zähnen [16]), Harzen, (siedendem) Leinöl. Ferner leuchten die Dämpfe von erhitztem Papier an der Luft, Papier selbst, wenn erhitzt, ebenso Schwefel, Talg, Kautschuk, Gummi, Stärke, Hanf, Leinen, Seide, Leder, Horn, Holzmehl [19]), Maiskörner [20]), Äthylen [18]), Ätherdampf, Arsen [21]), Kalium [22, 23]), Natrium [24]), Lithium, Calcium (diese vier leuchten auch in Chlor, Brom- oder Joddampf [2])), Pentan, Hexan, Heptan, Paraffin, Amyl- [25]), Cetyl-Alkohol, Myricyl-Alkohol [5]), Acetaldehyd, Propion-, Butter- [25]), Palmitin- [2]), Stearin- [25]), Eruka- [5]), Öl- [25]), Milchsäure, Natrium- und Lithium-Acetat (auch ohne Luftzutritt, aber schwächer [2])), Walrat [25]), chinesisches Wachs, Natriumstearat [2]), Benz-, Zimt-Aldehyd, Diphenylpinakon [5]), Acetanilid, Methacetin, Diphenylamin, Carbazol, β-Dinaphtylamin, Papaverin, Chininsulfat nach der Entwässerung.[2]) Die Oxydation von P und einigen anderen Stoffen wird weiter unten besprochen.

Chininsulfat leuchtet nach A. Kalähne [26]) auch bei der Entwässerung beim Erhitzen auf 100—180°. Durchdringende Strahlen werden zwar keine entsandt, doch wird die Luft ionisiert, um so stärker, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Effekte sind am größten in H_2, kleiner in Luft, am kleinsten in CO_2. Bei Wasseraufnahme findet dasselbe Phänomen in höherem Maße statt. Doch scheint mir hier noch unsicher, ob nicht vielleicht bei der Entwässerung z. T. Tribolumineszenz vorliegt.

Bei Hydratisierung von CaO [27]), BaO [16]), beim Anhauchen von $CaCl_2$ [28]) tritt Leuchten auf. Bei Versetzen von $CaCl_2$ oder $CaSO_4$ oder H_2SO_4 mit Wasser ist Ionisation der darüber befindlichen Luft von Campbell [29]) beobachtet worden, und zwar auch dann, wenn das System mit einer dicken Zinkplatte bedeckt war. Es wird hierbei sich also wohl nicht um Strahlen handeln, sondern um direkte Erzeugung der Ionen bei der Reaktion.

Auch manche Neutralisationen [2, 16, 27]) sind von Lumineszenz begleitet. So die Behandlung von KOH oder $NaOH$ mit H_2SO_4, HCl

(beide Reaktionen ionisieren nach Campbell die Luft), HNO_3, Eisessig, von CaO, BaO mit H_2SO_4, HCl, HNO_3, Eisessig, $HClO_4$ von MgO mit H_2SO_4 oder HNO_3. Die Säuren müssen konzentriert sein, Täuschung durch Temperaturstrahlung ist hier wohl nicht ganz ausgeschlossen, da lokal sehr starke Erhitzung auftritt. Ferner kann die Bildung von Salzen hier zu Tribolumineszenz und zu der ihr anscheinend nach verwandten, zuerst von Bandrowski beobachteten Fällungslumineszenz führen.

Er fand[6]), daß beim plötzlichen Ausfällen von $NaCl$, KCl, KBr, KJ aus ihren wäßrigen Lösungen mit Hilfe von Alkohol oder Salzsäure, resp. Brom- oder Jodwasserstoffsäure ein grünliches flutendes Leuchten auftritt. Es verschwindet sofort wieder, ist an den Moment der Kristallbildung geknüpft und von nur geringer Erwärmung der Flüssigkeit begleitet. Die Erscheinung konnte bei $NaCl$ mit Salzsäure von Trautz und Schorigin[30]) gut reproduziert werden. Die anderen Phänomene erwiesen sich unsicher. Mit Alkohol wurde nie ein Leuchten erhalten. Ob Chemilumineszenz oder — infolge der Reibung der aneinander niedersinkenden Kristalle — Tribolumineszenz vorliegt, ist unentschieden, sehr wahrscheinlich aber, daß zahlreiche Lumineszenzerscheinungen durch solche Fällungslumineszenz getrübt sind.

Die Einwirkung von Chlor und Bromdampf erzeugt Lumineszenz in Ammoniak, geschmolzenem KOH oder $NaOH$, ferner in Acetylen. Chlor ruft Leuchten hervor beim Einleiten in heiße wäßrige Lösungen von Natrium-Isobutylat und -Amylat, in geschmolzene Palmitin-, Stearin-Säure, Natriumstearat, chinesisches Wachs und Methacetin.[2]) Die lumineszente Wirkung von Cl, Br, J auf K, Na, Li, Ca wurde schon erwähnt.

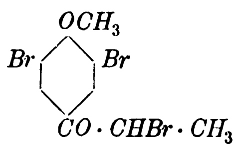
Die Reaktion von Natriumhypochlorit, Kalium- oder Natriumhypobromit oder Chlorkalk mit Oxamid, Harnsäure, Ammonrhodanid, Ammoniak oder Asparagin, sowie die von Natriumamalgam mit Hypobromitlösung lumineszierte nach Guinchants Angaben[31]) gleichfalls.

Ebenso ist das Licht beim Zerfall von Jod- oder Chlor-Stickstoff, von Chloroxyden der Farbe nach vielleicht als Lumineszenz anzusprechen.[32])

Guinchant vermutet, daß Lumineszenz, wie sie von Trautz, Trautz und Schorigin und Guinchant bei Reaktionen zwischen Chlor und Ammoniakderivaten beobachtet worden ist, auf intermediäre Bildung und lumineszenten Zerfall von Chlorstickstoff zurückzuführen sei. Daß man bei geringer Abänderung der Versuche in der Tat Chlorstickstoff erhalten kann, hat er gezeigt und war das auch zu erwarten;

bei Ammoniak und Chlorkalk ist der Vorgang ja längst bekannt. Doch ist damit ein Aufschluß über den chemischen Mechanismus des Leuchtens noch nicht erzielt.

Endlich müssen noch zwei Fälle von Lumineszenz erwähnt werden, bei denen der Vorgang sich nicht einfach darstellt. P. Hoering[33]) fand, daß das Keton 1-β·Brompropanoyl-4·methoxy-3,5-Dibrombenzol von der Formel



aus Alkohol umkristallisiert ein Leuchten zeigte, so hell, daß man dabei die Uhr ablesen konnte. Bei längerem Aufbewahren und bei Oxydation mit Chromsäure ging die Leuchtkraft verloren. Erwärmung steigerte das Leuchten. Das Spektrum zeigte eine grüne Linie, wirkte, wie hiernach selbstverständlich, auf die photographische Platte, aber nicht aufs Elektroskop. Hoering schreibt dem Stoff außer der offenbar vorhandenen Tribolumineszenz und der hiernach sehr wahrscheinlichen Kristallolumineszenz, die sich in allen anderen Fällen bisher als Tribolumineszenz hat erweisen lassen[30]), auch Chemilumineszenz zu. Er will sie auf Oxydation des Stoffs und auf Umlagerung zurückführen.

Letzteres wäre bemerkenswert; denn es ist mir kein Fall einer chemilumineszenten bloßen Umlagerung bekannt, sondern nur tribolumineszente. Ferner konnte ich aus den Angaben des Forschers nicht entnehmen, ob Sauerstoff für die Lumineszenz erforderlich war, ob der Stoff im Zustande völliger mechanischer Ruhe auch lumineszierte bei konstanter Temperatur. Es scheint mir somit die Chemilumineszenz in diesem Fall nicht sicher erwiesen.

Schließlich hat Wedekind[34]) einen sehr schönen Fall von Chemilumineszenz beobachtet. Gießt man nämlich zu 1 Mol Chlorpikrin 3 Mol Phenylmagnesiumbromid, wobei mit viel Äther zu verdünnen und gut zu kühlen ist, so tritt ein prachtvoll intensiv grünes Licht auf. Bei der Reaktion entsteht u. a. Diphenyl.

In allen diesen Fällen handelte es sich um sichtbare Lichterscheinungen. Bevor ich zu den genauer untersuchten Typen derselben, zu der Lumineszenz bei der Phosphoroxydation und zu der Lumineszenz der kalten Flammen, die man bei Verbrennung leicht entzündlicher Gase erhält, übergehe, sollen erst noch zwei Gruppen von Strahlungserscheinungen berücksichtigt werden, die wohl kaum auf

Lumineszenz beruhen, aber mindestens anfangs als solche erschienen, nämlich als unsichtbare Lumineszenz.

Nach den kurzen Angaben von Fleming-Struthers und Marsh[35]) wirken einige Quecksilberverbindungen auf die photographische Platte. Die Wirkung durchdringt schwarzes Papier, dünnes Aluminiumblatt (?), nicht Zink. Doch scheint mir der Nachweis, daß es sich nicht um Dämpfe der Verbindungen handelt, unzureichend. Wirksam ist vor allem die Verbindung $Hg\,C_2N_2 \cdot 2\,(NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)$. Phenylhydrazin allein wirkt schwach und undeutlich. Im Vakuum destilliertes $Hg(CN)_2$ ist inaktiv, wird aktiv beim Anfeuchten, inaktiv beim Bedecken mit Wasser oder beim Erhitzen. Aus inaktivem HgO und HCN dargestelltes $Hg(CN)_2$ war aktiv. $HgCl_2$ war aktiv und blieb auch beim Destillieren Rückstand und Destillat aktiv. Ferner wirkten $HgBr_2$, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, nicht wirksam waren Merkuri-Jodid, -Sulfat, -Acetat, -Sulfid, -Oxyd, -Ammoniumchlorid, Merkuro-Chlorid, -Sulfat, -Acetat, -Oxyd, destilliertes Quecksilber, Kupfersilbercyanid und Kaliumcyanid. Vermutlich dürften hier direkte chemische Wirkungen vorliegen. Ob Radioaktivität oder Chemilumineszenz hier mitwirkt und welche Vorgänge die letztere verursachen sollen, ist durchaus unbekannt.

Die anscheinende Fernwirkung von Hydroperoxyd auf die photographische Platte dürfte auf direkte chemische Wirkung transportierten Hydroperoxyds zurückgeführt sein.[36])

Hydroperoxyd vermag auch, ohne daß es oxydierende Wirkung ausübt, zu lumineszieren, so beim bloßen Zerfall, wenn man es auftropfen läßt auf fein verteiltes Ag_2O, Pb_3O_4, PbO_2, MnO_2, Ag, Pt, Os.[37])

Lumineszenz bei Phosphor-Oxydation und ähnlichen Vorgängen. „Falsche Gleichgewichte.“

Während die bisher besprochenen Leuchtphänomene der Hauptsache nach nur qualitativ erforscht wurden, liegt für die Phosphor-Oxydation eine ziemlich große Anzahl quantitativer Untersuchungen, allerdings nicht der Lumineszenz selbst, aber doch der Begleiterscheinungen vor.

Das Leuchten des Phosphors, lange schon bekannt und auf Oxydation zurückgeführt[39]), ist nicht dem Phosphordampf eigen. Denn ein Gemisch von Phosphordampf und inaktiven Gasen luminesziert bei der Oxydation nicht.[39]) Es ist die Lumineszenz vielmehr an andere Stoffe gebunden.

Drei typische Eigentümlichkeiten zeigt die Phosphor-Oxydation: Lumineszenz, Ionisierung der Luft, Grenzdruck des Sauerstoffs, oberhalb dessen die Oxydation plötzlich sehr langsam verläuft.

Die Lumineszenz ist an den Oxydationsvorgang gebunden und um so heller, je rascher dieser verläuft. Doch ist die photographische Wirkung nicht übermäßig stark. Die Strahlung soll dünne Gold- und Silberplättchen durchdringen.[40])

Phosphor ionisiert die Luft. Dies rührt direkt vom Oxydationsvorgang her, wobei Stoffe entstehen, die die Leitfähigkeit bedingen.[41]) Hierüber sei auf die Arbeit von Harms[42]), sowie auf die von Bloch[43]) verwiesen.

Auch bei anderen Oxydationsvorgängen durch Luftsauerstoff hat man mitunter Ionisation beobachtet, so bei der von Terpentinöl, Benzaldehyd, Triäthylphosphin, ferner beim Zerfall von Hydroperoxyd, welche Vorgänge alle auch von Lumineszenz begleitet sind. Hierbei, wie auch bei Oxydation von Natriumsulfit, findet Dampfstrahlwirkung statt.

Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß Schenck eine Wirkung aufs Elektroskop nicht wahrnehmen konnte, wenn auf den Zerstreuungskörper Luft strömte, die über Kautschuk, Eugenol, Terpentinöl, Hydroperoxyd, 180^0 warmen Schwefel, der zwischen 180^0 und 200^0 luminesziert und Nebel bildet, über Benzaldehyd, Formaldehyd oder Triäthylphosphin gestrichen war. Auch Gemische von Luft und Bromacetylen wirkten nicht.

Wohl aber wirkten Gemische von Luft und Wasserstoff oder Sauerstoff, die über Phosphor geleitet worden waren, stark, nach vorangegangener Ozonisierung sogar sehr stark, nicht aber bei Gegenwart von Terpentinöl-, Alkohol- oder Mesitylendämpfen.

Phosphortrioxyd, P_4O_6 oxydiert sich unter lebhafter Lumineszenz, die völlig der des Phosphors gleicht. Jedoch entsteht dabei kein Ozon, wie bei diesem. Auch wird hierdurch Terpentinöl nicht beeinflußt, ebensowenig, wie die bei 22,5^0 recht starke Ionisation.[44])

Wenngleich die Angabe, daß der bloße Ozonzerfall schon mit Leuchten verknüpft sei, nicht bestätigt werden konnte[45]), so fand sich doch, daß ozonhaltiges Wasser, bez. Ozon selbst mit allen möglichen organischen Substanzen unter Lumineszenz reagiert.[46, 47]) Thiophen z. B. gab mit Ozon leuchtende Dämpfe, ferner leuchtet mit Ozon[48]) Sidotblende unter $ZnSO_4$-Bildung, roter Phosphor, Phosphor aus seinem Tribromid dargestellt, glasiges Arsentrioxyd schwach, Terpentinöl hell.

Die Oxydation des Phosphors wurde zuerst von Joubert[49]), dann auf Veranlassung van't Hoffs von Th. Ewan[50]) untersucht. Die Resultate waren kurz folgende.

Schon lange war es bekannt gewesen, daß Phosphor in Luft leuchtet, in Sauerstoff von Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur zu leuchten aufhört. Man hatte beobachtet, daß das Leuchten bei gegebener Temperatur oberhalb eines ziemlich bestimmten Sauerstoffdruckes im allgemeinen ziemlich plötzlich aufhörte. Dieser Druck, als Oxydationsgrenzdruck — denn mit dem Leuchten erlischt auch die Oxydation — oder als Leuchtdruck bezeichnet, wurde schon von Joubert als recht gut reproduzierbar befunden. Er fand, daß bei 1,4 ^{0} ein Sauerstoffdruck von 355 mm eben noch Leuchten ergibt, bei 19,2 ^{0} einer von 760 mm, und daß die Abhängigkeit der zwischenliegenden Grenzdrucke eine nahe lineare Funktion der Temperatur sind. Joubert fand für Schwefel, wie für Arsen, ebensolche Grenzdrucke der Oxydation. Houton de Labillardière[51]) beobachtete, daß ein Gemisch von PH_3 und Sauerstoff beim Ausdehnen, sobald der Sauerstoffdruck unter einen gewissen Wert gesunken war, explodierte. Hierbei fand, ebenso wie das bei Phosphor auch der Fall war, schon vor dem Auftreten von Licht eine wiewohl langsame und zwar mit konstanter Geschwindigkeit verlaufende Oxydation statt. Nach Friedel und Ladenburg[52]) verhält sich SiH_4 hinsichtlich Existenz eines Grenzdrucks, wie PH_3; auch bei Knallgas ist, wie auch anscheinend bei Aldehydoxydation, Entsprechendes zu beobachten. van de Stadt[53]) wollte ähnliches bei $Ni(CO)_4$ gefunden haben, was aber Reicher und Jorissen[54]) widerlegten. Immerhin liegt hier eine ganze Gruppe von Reaktionen und zwar Oxydationen vor, die eine Diskontinuität des Druck- und Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen.

Im Anfang, als man Oxydation oberhalb des Grenzdrucks noch nicht beobachtet hatte, da diese sehr langsam und ohne (sichtbares, wohl nur weil zu schwaches) Leuchten verläuft, sahen manche das Gebiet oberhalb des Grenzdrucks als ein Gebiet „falschen Gleichgewichts" oder „scheinbaren Gleichgewichts" an.

Hierfür sprechen auch die Ergebnisse von Hélier[55]) und Pélabon[56]), welche fanden, daß Bildung und Zerfall von Wasserdampf, Kohlendioxyd, Selenwasserstoff bei bestimmten Temperaturbedingungen und Anwendung bestimmter Gefäßwände nicht immer zum selben Endzustand führten, einerlei, ob man von der Verbindung oder ihren Zerfallsprodukten ausging. Doch handelt es sich hier, worauf vor allem Bodenstein hinwies, nicht um „Gleichgewichte", sondern darum, daß eben die Reaktionen nur noch sehr langsam verlaufen.

Der Grenzdruck ist hinsichtlich seiner Abhängigkeit von anderen

Faktoren — die von der Temperatur wurde schon diskutiert — vor allem bei Phosphoroxydation untersucht.

In ganz trockenen Gasen fand keine merkliche Oxydation statt. Trocknung mit P_2O_5 veränderte den Reaktionsverlauf auch der Form nach sehr (s. u.). Feuchtigkeit beeinflußte den Grenzdruck (ca. 500 mm) einigermaßen. Bildete sich aber eine Wasserhaut auf dem Phosphor, so setzte die Oxydation wieder aus.

Zunehmende Depression des Leuchtdrucks wurde von den folgenden Stoffen erzeugt[57]): Stickstoff, Äthylbromid, Äthylenbromid, Chloroform, Äthylformiat, Äthylacetat, Methylacetat, Äthylidenchlorid, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Äthylbenzol, *p*-, *o*-, *m*-Xylol, Chlorbenzol, Phenol, Methylbenzoat, Pentan, Hexan, Äther, Äthylen, Oktan, Dekan, tertiäres Amylchlorid, Amylchlorid, Mesitylen, Methyljodid, Äthyljodid, Allyljodid, Jodbenzol. Der hierdurch hervorgebrachte Grenzdruck p_x ist durch die Formel

$$p_x = p_o - Ax + Bx^2$$

gegeben, wo p_o der Leuchtdruck des Sauerstoffs im reinen Gas, x die Prozente zugesetzten Stoffes, A und B auf diesen bezügliche Stoffkonstante sind. B ist meist klein.

Chlorcalcium[58]), H_2SO_4, P_2O_5 setzen den Grenzdruck ebenfalls herab. Bei Gegenwart von P_2O_5 liegt er bei etwa 330 mm. 5 mg $RaBr_2$, sowie Gegenwart von Jodkalium (Desozonisator) ist wirkungslos. Terpentin aber wirkt stark und ferner wird der Leuchtdruck herabgesetzt durch das erste Produkt, das bei der Phosphoroxydation entsteht. Es kann das also nicht Ozon sein (s. u.).

Bestrahlung mit dem Lichtbogen scheint den Grenzdruck zu erhöhen.

Der einzige Stoff[57]), der den Grenzdruck erhöht, ist Ozon. Und vielleicht kommen alle Depressionen von einer Vernichtung des Ozons, wie Schönbein annahm. Doch ist dies noch unentschieden. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß starke Ionisierung an die chemische Möglichkeit der Ozonbildung geknüpft zu sein scheint. Ferner, daß bei Oxydation von P_4O_6[58]) keine Ozonbildung (oder in feuchtem Gas H_2O_2-Bildung), wohl aber ein Grenzdruck für die Oxydation und starke Ionisation der Luft beobachtet wurde, die im Gegensatz zum Phosphor durch Terpentinöl nicht gestört wurde.

Auch periodische Oxydation, verbunden mit periodischen Lichterscheinungen, hat man bei Phosphor[59]), wie auch bei Phosphortrioxyd und bei Phosphorwasserstoff, schließlich auch bei Bromacetylen beobachtet. Bei Phosphor sieht dies so aus, als ob an seiner Oberfläche

eine leuchtende Wolke läge, die nach einiger Zeit verlischt. Hier tritt dann wieder nach einiger Zeit erneutes Leuchten auf. Doch ist bei festem Phosphor, solange sein Dampfdruck nicht einigermaßen groß ist, die Erscheinung im allgemeinen nicht regelmäßig. Wohl aber ist die Periodizität bei Phosphortrioxyd sehr ausgeprägt. Bringt man es in ein aufrechtstehendes mit trockenem Sauerstoff gefülltes Rohr, so beobachtet man, daß sich von dem unten liegenden Trioxyd her in regelmäßigen Abständen Ringe von Phosphorpentoxyd an den Wänden absetzen und zugleich periodisch im Rohr herabkriechendes und unten verlöschendes Glimmen. Dasselbe ist bei Phosphorwasserstoff und von Trautz und Volkmann bei Bromacetylen beobachtet worden. Das deutet darauf, daß auch die Oxydation des letzterwähnten Gases einen Grenzdruck hat.

Die Grenzdruck-Phänomene bei Phosphor hängen zweifellos zunächst mit seiner Verdampfungsgeschwindigkeit zusammen. Wir haben ja ein heterogenes System, auf das sich demnach ohne Berücksichtigung der Diffusion das kinetische Massenwirkungsgesetz nicht ohne weiteres anwenden läßt. Die erste Frage ist die nach dem Ort der Reaktion. Im Phosphor findet sie nicht statt, wahrscheinlich aber ganz dicht an seiner Oberfläche im Gasraum. Zu beachten wäre also bei der Beurteilung der gesamten Reaktionsgeschwindigkeit, daß sie dann der Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors einfach proportional sein wird.

Ein Stoff[50]) verdampft nun im allgemeinen rascher in ein Gas von niederem, als von höherem Druck. Die Verdampfungsgeschwindigkeit v ist nach Stefan

$$v = c \ln \frac{P}{P - p'},$$

wo P der Druck von Gas + Dampf, p' der Partialdruck des Dampfs, c eine Konstante.

Die Oxydationsgeschwindigkeit, die man durch die Abnahme des Sauerstoffdrucks gemessen hat, ist dann gegeben durch die Gleichung

$$-\frac{dp}{dt} = V = K \cdot p \cdot \ln \frac{P}{P - p'},$$

wo p der Partialdruck des Sauerstoffes ist. Man macht dabei die Annahme, die auch berechtigt ist, daß die Oberfläche des Phosphors sich nicht merklich ändert.

Die aus dieser Gleichung durch Integration gewonnene Form

$$K = \frac{1}{t}\left[\frac{P_0 - P}{p'} + \left(\ln \frac{P_0 - a}{P - a}\right)\left(\frac{a}{p'} - \frac{1}{2}\right)\right],$$

wo $a = P - p$ gesetzt ist, ergibt für die Oxydation von Phosphor in

feuchten verdünnten Gasen bei gewöhnlicher Temperatur ausreichende Konstanz von K. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist also dem Sauerstoffdruck proportional. Oberhalb des Grenzdruckes des Sauerstoffs aber geht die Reaktion viel langsamer, als die Gleichung verlangt. Es tritt mit steigendem Sauerstoffdruck sehr rasche Abnahme der Geschwindigkeit fast bis auf 0 ein. Die Geschwindigkeit hat auch ohne Eliminierung der Verdampfungsgeschwindigkeit ein Maximum, bei Elimination derselben in der Gegend des Grenzdrucks ein sehr ausgeprägtes Maximum, das in beiden Fällen von der Temperatur abhängt.

Mit Phosphorpentoxyd getrockneter Sauerstoff wirkte bei ca. 20^0 erst bei dem Druck von 200 mm ein und die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit abnehmendem Druck fortwährend, ohne jedoch ein Maximum aufzuweisen. Sie ist nunmehr, wenigstens unterhalb ca. 70 mm Sauerstoffdruck, seiner Quadratwurzel proportional

$$-\frac{dp}{dt} = V_1 = K_1 \cdot p^{1/2} \, ln \frac{P}{P - p'},$$

integriert

$$K_1 = \frac{2}{3tp'} \left\{ \left[(P_0 - a)^{3/2} - (P - a)^{3/2} \right] + \left(\frac{2a}{p'} - 1 \right) \left[(P_0 - a)^{1/2} - (P - a)^{1/2} \right] \right\}$$

K_1 gibt unregelmäßige Werte, ist bei höheren Drucken zu klein.

Diese Unregelmäßigkeiten dürften auf der Bildung einer Oxydhaut auf dem Phosphor beruhen. Das flache Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit, das bei der Eliminierung der Verdampfungsgeschwindigkeit zum Vorschein kommt, liegt merkwürdigerweise beim selben Druck, den van't Hoff als optimalen für die Oxydation von Phosphorwasserstoff auffand.

Bei der Oxydation von Phosphor mit trockenem Sauerstoff findet also ein Vorgang statt, dessen meßbarer Teil nach den Prinzipien der chemischen Kinetik der Konzentration der Sauerstoffatome oder -atomionen, nicht der der Sauerstoffmoleküle, proportional ist. Also dürfte eine Reaktion zwischen Phosphordampf und Sauerstoffatomen, bezw. -atomionen vorliegen. Eine Stütze dafür mag man auch in der Leitfähigkeit der Phosphorluft erblicken. Wesentlicher aber ist, daß auch die Oxydation von Schwefel, wie die von Aldehyd durch freien Sauerstoff ebenfalls weit eher der Atom-, als der Molekülkonzentration des Sauerstoffs proportional ist.

Auch die Begünstigung, die nach J. J. Thomson der Wasserdampf auf Ionisierung ausübt, spricht für die Wirksamkeit von Atomionen.

Doch bleibt der engere Chemismus dieser Vorgänge nach wie vor noch unerklärt. Insbesondere die Rolle des Ozons und des Phosphortrioxyds ist rätselhaft. Ferner ist die Fülle einander direkt widersprechender Behauptungen bezüglich der experimentellen Tatsachen gerade bei der Phosphoroxydation außerordentlich groß. Es scheint daher ausführliche experimentelle Untersuchung mehr zu versprechen, als eine Zusammenstellung der hierher gehörigen Angaben, deren Trübung durch die Undefiniertheit der benutzten Phosphorflächen und des Strahlungszustands im System, und ferner (bei Untersuchungen der Phosphoremanation) durch die Undefiniertheit der benützten Gase (durch Lenardeffekt usw.) nur in wenig Fällen noch feststellbar ist.

Ähnliche Leuchtphänomene wie bei Phosphor, in Sauerstoffgemischen, konnte Trautz[2]) mit den Alkalimetallen und auch Erdalkalimetallen in Halogenen erhalten, doch ist die Beurteilung der Frage, ob auch hier Grenzdrucke existieren, noch nicht abgeschlossen.

Von Interesse sind schließlich noch diejenigen Fälle von Lumineszenz, wo eigentliche Flammen auftreten, die sogenannten kalten Flammen, also Verbrennungserscheinungen von Gasen in Gasen. Williams[18]) hatte sie schon bei verschiedenen Stoffen beobachtet, Perkin[25]) fand ähnliches, so insbesondere, daß Ätherdampf, auf 260° erhitzt, eine bläuliche, leckende Flamme gibt, die Papier nicht schwärzt, CS_2 nicht entzündet, wohl aber ein Streichholz nach einiger Zeit entflammt. Stearinsäure gab bei 290° eine solche Flamme, nachdem sie zuvor gleichförmig geleuchtet hatte. Ölsäure, Leinöl, Olivenöl, Wachs gaben bei 310°, Walrat bei 300° kleine blaue Flammen. K. Neumann[60]) fand, daß die Phosphoreszenzflamme bei Schwefel bei 180° auftrat und Papier nicht bräunte. Endlich dürfte auch die Schwefelkohlenstoffflamme unter Umständen eine Lumineszenzflamme sein. Frankland gibt ihre Temperatur zu 149°, E. Pringsheim[61]) zu 150° an H. B. Dixon und E. J. Russell[62]) erzeugten die Flammen, indem sie ein CS_2-Luftgemisch gegen eine auf 230° erhitzte Glasplatte strömen ließen. Erst bei 232° trat die eigentliche Verbrennung ein. Das Spektrum war kontinuierlich. Ähnliche Phänomene wurden bei der Reaktion von Acetylen mit Chlor oder Bromdampf[2]) beobachtet, wobei es einigermaßen wahrscheinlich ist, daß die Leuchtphänomene der Oxydation von kleinen Mengen Monochloracetylen oder Monobromacetylen ihr Dasein verdanken. Diese Flammen erhält man, wenn man durch einen etwa 5 cm weiten Glaszylinder das Gasgemisch in geeigneten Konzentrationen, mit Kohlendioxyd verdünnt, rasch hindurchjagt. Bei höheren Konzentrationen tritt schon im Zylinder ein



leuchtender Nebel auf, bei geringeren flackert am oberen Ende eine fahle gelbgrüne, Papier kaum färbende, Glas- oder Quarzfäden nicht verändernde, nicht rußende Flamme, deren mit geschwärztem Thermometer bestimmte Temperatur zwischen 50⁰ und 90⁰ variiert. Daß diese Temperaturmessung nur zeigen kann, daß die Temperatur sehr niedrig ist und daß den Zahlen kein großer Wert beigemessen werden kann, braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden. Der Versuch mit Chlor ist einigermaßen schwierig, da das Konzentrationsgebiet, in dem er gelingt, sehr klein ist und sehr leicht die wirkliche Verbrennung mit sehr glänzender, heißer, rußender Flamme auftritt. Der Bromversuch ist einfach so anzustellen, daß man Brom zum Sieden erhitzt und das Acetylen in den Dampf einführt. An der Mündung des Kolbens flackert dann sogleich die fahle Lumineszenzflamme. Ähnliches erhält man mit Chlor und Ammoniak, Brom und Ammoniak. Die Spektren aller dieser Erscheinungen sind kontinuierlich. Die Temperatur- und Konzentrationsgebiete der Lumineszenzflamme erscheinen vom eigentlichen Verbrennungsgebiet scharf geschieden.

Die einzigen Versuche, die bis jetzt zur Auffindung von Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Chemilumineszenzintensität angestellt worden sind, haben durchweg einen Parallelismus dazwischen zutage gefördert.

So verlief die Oxydation von Natrium mit Luftsauerstoff, von organischen Stoffen mit Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln, mit um so hellerer Lumineszenz, je mehr sie durch geeignete Veränderung der Konzentration der reagierenden Stoffe beschleunigt wurde. Messungen an Stelle dieser einfachen Vergleiche sind erst im Gange.

Eine große Anzahl von lumineszierenden Reaktionen wurden nur durch die Beachtung des Parallelismus zwischen Intensität der Lumineszenz und Geschwindigkeit der Reaktion aufgefunden. Als ein weiterer Führer diente der Zusammenhang mit der chemischen Lichtempfindlichkeit.

II. Das Lumineszenzlicht.

Die Intensität variiert von derjenigen, die noch leicht zu lesen gestattet, bis zu den geringsten wahrnehmbaren Lichtspuren, ist abhängig von der chemischen Natur der Reaktion und bei einer und derselben Reaktion um so stärker, je rascher sie verläuft.

Die geringsten Lichtspuren erscheinen, entsprechend bekannten physiologischen Tatsachen, immer grau und farblos. Etwas hellere Phänomene sind meist gelbgrün. Ob dies auf gemeinsame physi-

kalische Ursache deutet oder bloß von dem Empfindlichkeitsmaximum des menschlichen Auges in diesem Spektralbezirk herrührt, ist zweifelhaft. Gegen letztere Erklärung spricht die Lumineszenzfarbe sich oxydierenden Kaliums (rötlich), sowie die sich oxydierender Phenole. Die mehrwertigen Phenole (insbesondere Pyrogallol) leuchten bei der Oxydation je nach der Helligkeit grau, braun, rot, endlich hell gelbrot, niemals grün, wobei spektrale Beobachtung das Vorhandensein von Gelb und Grün im emittierten Licht leicht erkennen läßt.

Oxydationen anderer organischer Stoffe geben oft weißes Licht, so die Aldehyde.

Die leuchtenden Reaktionen des Chlors zeigen weißes bis blaugrünes, die des Broms gelbgrünes, die des Jods gelblichweißes Licht.

Die Farbe des Lumineszenzlichts[2]) wird durch Zusätze, die chemisch nicht in den Reaktionsverlauf eingreifen, sondern nur die Farbe des Reaktionsgemischs ändern, nicht sehr verändert, anscheinend nur insoweit eben sekundär die Absorption auf das an sich unveränderte Licht einwirkt.

Zusatz von Fluoreszein zu leuchtender Lophinlösung änderte die Lumineszenzfarbe nur wenig nach dem Gelb hin, trotzdem die Lösung tief braunrot war.

Das helle, feuerrote Licht bei der Pyrogallol-Formaldehyd-Oxydation wird durch Zusätze von $K_2Cr_2O_7$, Fluoreszein, Jodjodkaliumlösung, Alizarinblau gar nicht geändert. Es wird nur der Absorption entsprechend geschwächt.

Zusätze von *Na-*, *Li-*, *Sr-*, *Ba-*, *Cu*-Salzen zu dem Gemisch änderten den Farbcharakter auch nicht merklich, so daß die Annahme leuchtender Gasbläschen als Quelle der Lumineszenz noch unhaltbarer erscheint, als ohnehin.

Die spektroskopische Untersuchung ergab bis jetzt in allen Fällen, auch bei Fällungslumineszenz kontinuierliche Spektren, wie das den tiefen Temperaturen entspricht, ließ sich aber fast nur mit Spektroskopen à vision directe und nur mit weitem Spalt ausführen. Die Pyrogallol-Formaldehyd-Oxydation ergab ein Spektrum vom Rot bis Blaugrün mit Maximum in Orange. Das Maximum der Reaktionen $Cl_2 - NH_3$, $Br_2 - NH_3$, $Cl_2 - C_2H_2$, $Br_2 - C_2H_2$, Wachs-O_2, Palmitinsäure-O_2, Cetylalkohol-O_2, Amarin + alkoholisches Kali + Bromwasser schien im Gelb oder Gelbgrün zu liegen. Diese Untersuchungen sind noch ganz in ihren Anfängen und werden durch geringe Dauer und Intensität der Effekte sehr erschwert.

Da die sämtlichen dem Auge sichtbaren Strahlen auch auf Bromsilbergelatine wirken, so lassen sich prinzipiell alle diese Leuchtphänomene photographieren. Die Benutzung sehr kurzbrennweitiger Objektive, wie sie Schaum anwandte, ermöglichte hier die Spektralphotographie.

Viele Lumineszenzerscheinungen wirken auf einen Phosphoreszenzschirm aus Schuchardtscher Leuchtfarbe.

Wirkungen auf den Baryumplatincyanür- oder Calciumwolframatschirm wurden bisher nicht aufgefunden.

Farbverschiebender Einfluß von Temperatur- oder Konzentrationsänderungen konnte mit Sicherheit bis jetzt auch nicht beobachtet werden.

III. Lumineszenz und Lichtempfindlichkeit.

Der erste, der meines Wissens einen Zusammenhang dieser beiden Phänomene vermutete, war R. Luther.[63]) Er suchte nach Lumineszenz bei der Halogenierung von Silber, bez. Silbersubhaloiden, ferner bei der Rückverwandlung von Dianthrazen[64]) in Anthrazen, fand aber keine. Die Bildung von Ozon — von Nernst als photochemischer Vorgang angesprochen — soll einem unter Lumineszenz verlaufenden Zerfall entsprechen. Doch ist dies letztere unsicher.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Oxydation organischer Stoffe. Findet sie in alkalischer Lösung statt, so ist sie in zahllosen Fällen lichtempfindlich. Sie wird öfter, doch längst nicht immer, durch (ultra-)violettes Licht beschleunigt und auch durch das unfiltrierte, weiße, das bei der (raschen) Oxydation so oft entsteht.

Pyrogallol-Oxydation erzeugt rotes Licht und wird hierdurch sehr beschleunigt, durch blaues anscheinend weit weniger. Ähnliches gilt für andere Phenole.

Chlor-Reaktionen, die weißes bis blaugrünes Licht erzeugen, sind oft auch „weiß-" bezw. violettempfindlich, Bromreaktionen, die meist von gelbgrünem Licht begleitet sind, werden vorwiegend durch Gelbgrün beschleunigt.[65])

Es scheint nach dem, daß für chemische Emission und Absorption eine dem Kirchhoffschen Gesetz analoge Beziehung mindestens annähernd besteht, daß also ein System von der Wellenlänge λ um so mehr chemisch absorbiert, je mehr es von dieser durch Lumineszenz abgibt, dementsprechend wäre die Lumineszenz auf den Vorgang zurückzuführen, nicht einem bestimmten stabilen Stoff eigen.

Es wäre sehr wohl möglich, daß eine lumineszente Reaktion I

eine rein chemisch von ihr unabhängige, im selben Raumgebiet verlaufende Reaktion II durch ihr Lumineszenzlicht photochemisch beschleunigt oder verzögert. Dies wird dann der Fall sein müssen, wenn Reaktion II gegen das von Reaktion I erzeugte Licht empfindlich ist. Wenn nun die Beeinflussung der Reaktion II nur abhängt von Art und Gesamtwärmetönung der Reaktion I, also proportional der Geschwindigkeit ist, so ist damit sehr wahrscheinlich gemacht, daß Reaktion I auch bei noch so langsamem Verlauf primär Lumineszenz entwickelt, die dann erst sekundär gedämpft und in Wärme verwandelt als Wärmetönung auftritt. Wenn dem in einem Fall so wäre, so wäre es schon für viele Fälle wahrscheinlich. Dann wären also viele Reaktionen primär von Lumineszenz begleitet und jede Wärmetönung (z. T.) eine absorbierte Lumineszenz. Diese Möglichkeit wurde schon früher mit verschiedenen Gründen belegt.[66]) Es wäre so eine neue Art gekoppelter Reaktionen gegeben. Im Hinblick darauf ist die enorme Beschleunigung der Oxydation mehrwertiger Phenole durch Aldehyde bemerkenswert. Beide Vorgänge, Oxydation von mehrwertigen Phenolen, wie von Aldehyden, sind ja an und für sich sehr lumineszent und sehr lichtempfindlich.

IV. Lumineszenz und lichtelektrische Erscheinungen.

Mit der im vorigen angeführten Verknüpfung von Lumineszenz und Lichtempfindlichkeit ist schon von selbst auch ein solcher von Lumineszenz und Hallwachs-Effekt gegeben. Denn letzterer tritt bekanntlich häufig bei photochemisch empfindlichen Stoffen auf; beide Erscheinungsgruppen gehen aber doch nicht immer parallel. Leider liegen hier erst ganz wenig Beispiele vor.

So zeigen lichtelektrisches Zerstreuungsvermögen und Oxydationslumineszenz *K*, *Na*, Hydrochinon, Pyrogallol, Rodinal, Metol, Eikonogen, Glyzin.[67])

Im Zusammenhang damit ist bemerkenswert, daß man zur Erzeugung des Hallwachs-Effekts um so länger welliges Licht benutzen kann, je elektropositiver das bestrahlte Metall ist. Also auch hierin ein Zusammenhang mit der Oxydationstendenz.

Ferner ist das Ozon, dessen Mitwirkung oder wenigstens notwendige Entstehung (als Folgereaktion der Bildung von Sauerstoffatomionen?) bei Oxydationslumineszenz von manchen Forschern angenommen wird, dessen singuläre Wirkung z. B. bei der Phosphoroxydation sicher gestellt ist, von Wichtigkeit auch beim Hallwachs-Effekt, wo es für die lichtelektrische Ermüdung verantwortlich gemacht wird.[68])

Wieweit die Entstehung von Luftionen (unabhängig vom Lenard-Effekt) bei chemischen Vorgängen, z. B. bei der lumineszenten Oxydation von Terpentinöl, Benzaldehyd, Triäthylphosphin, bei der lichtempfindlichen Oxydation von starker Natriumsulfitlösung und bei vielen anderen chemischen Vorgängen mit dem Hallwachs-Effekt zusammenhängt, ist ganz zweifelhaft.

V. Kennzeichnung und Entstehung von Chemilumineszenz.

Man kann bei jedem strahlenden System, das elektrischer oder mechanischer Beeinflussung nicht unterliegt, zwei Fälle unterscheiden[2, 66]:

1. Das System sendet dauernd dieselbe Strahlung aus, wenn man es nur auf konstanter Temperatur hält; dann liegt Temperaturstrahlung vor, im ringsum geschlossenen Raum schwarze Strahlung.

2. Konstanz der Temperatur genügt nicht, um konstante Strahlung zu erzielen. Das System ändert sich chemisch. Mechanische oder elektrische Beeinflussung findet nicht statt. Vorbelichtung, die die chemische Natur des Systems nicht änderte, fand nicht statt.

Wir schließen das System ringsum ein und lassen nur ein sehr kleines Loch, aus dem die zu untersuchende Strahlung austritt. Dann haben wir zwei Unterfälle.

a) Im ringsum geschlossenen Raum herrscht dauernd schwarze Strahlung, obwohl das System seine chemische Natur ändert. Dann hat sich nur das thermische Absorptions- und damit das thermische Emissionsvermögen geändert. Wir haben dann nur Umwandlung von Wärme in Strahlung, also reine Temperaturstrahlung. Dies wahrscheinlich nur bei äußerst langsamer chemischer Veränderung.[66])

b) Im ringsum geschlossenen Raum herrscht nicht schwarze Strahlung. Dann kann man sich die vorhandene Strahlung stets so in zwei Teile zerlegt denken, daß der eine reine Temperaturstrahlung und also bei unserer Versuchsanordnung schwarze Strahlung darstellt, die der Körpertemperatur des Systems entspricht, also von der Natur des Systems unabhängig sein muß. Der übrig bleibende Anteil ist Chemilumineszenz und hinsichtlich seiner spektralen Verteilung im höchsten Maß von der Natur des Systems abhängig.

Die Spezialfälle, die sich ohne die Hohlraumapparatur feststellen lassen, wurden in der Einleitung schon erläutert. Beim Fehlen sichtbaren Lichts, aber beim Vorhandensein chemischer Veränderung unter 360° ist ohne Intensitätsmessungen der Strahlung des im Hohlraum eingeschlossenen Systems die Abwesenheit von Lumineszenz nicht feststellbar.

Oberhalb 360^0 sind bei Anwesenheit chemischer Vorgänge stets Spektralmessungen der Hohlraumstrahlung erforderlich, um An- oder Abwesenheit von Lumineszenz nachzuweisen. Messung der Strahlung ohne Anwendung des Hohlraums ist meist zwecklos, da man bei Anwesenheit chemischer Veränderung die der chemischen Änderung in jedem Moment entsprechende Änderung des Strahlungsgesetzes kennen müßte, was im allgemeinen wohl ausgeschlossen ist. Dementsprechend könnte auch, wenn man keinen Hohlraum anwendet, im allgemeinen Lumineszenz vorhanden sein, ganz einerlei, ob die Strahlung hinsichtlich der Intensität für irgendeine Wellenlänge größer oder auch kleiner wäre, als dem schwarzen Körper von gleicher Körpertemperatur entspricht.

Bei Gegenwart von Chemilumineszenz ist also die Strahlungstemperatur nicht mehr definiert oder, was aufs selbe herauskommt, sie ist verschieden für die verschiedenen Wellenlängen, wogegen sie bei reiner Temperaturstrahlung gleich ist für alle Wellenlängen. Dieser letzteren Formulierung entsprechend hat man früh schon die Lumineszenz so zu erklären gesucht, daß man einzelnen Molekülen sehr hohe Temperaturen zuschrieb. Diese sollten dann das Licht emittieren. In diesem Fall wäre also an einen zeitlichen Mittelwert der kinetischen Energie des Moleküls zu denken.

Radziszewski meinte, daß beim heftigen Zusammenprallen zweier mit ungewöhnlicher fortschreitender Energie begabter Moleküle die Temperatur so hoch stiege, daß ein Glühen auftritt. Ähnliche unhaltbare Ansichten wurden über die Natur der Lumineszenz mehrfach geäußert.

Wieweit sich die Forschungsergebnisse bei der Elektro-, Kathodolumineszenz u. dergl. hierher übertragen lassen, ist noch nicht abzusehen. Einstweilen faßt man meist die Lumineszenz auf als erregt von schwingenden Ionen, wobei als Emissionszentren die Elektronen fungieren sollen, in deren Transport die chemische Reaktion in vielen Fällen besteht.

Das Einzige, was wir bis jetzt vollkommen sicher wissen, ist, daß viele chemische Vorgänge, und zwar nicht bloß Oxydationen, mindestens einen Teil ihrer Wärmetönung in Form von Lumineszenz erzeugen können und daß dieser Teil im allgemeinen um so größer ist, je rascher die Reaktion verläuft, bei ausreichend langsamem Verlauf aber unmerklich wird.

Man hat also bei lumineszenten Reaktionen zwei Möglichkeiten:

1. Entweder erzeugt das System nur bei rascher Reaktion Lumineszenz, bei langsamer aber keine, auch nicht intermediär. Dies würde dann für jede Reaktion eine Superposition eines lumineszenten

Vorgangs über einen nichtlumineszenten bedeuten, was eine Komplikation darstellt.

2. Oder das System erzeugt bei noch so langsamer Reaktion immer Lumineszenz. Nur daß diese alsdann sekundärer Absorption und damit Verwandlung in Wärme unterliegt.

Wahrscheinlich ist nur die Strahlung äußerst langsam verlaufender Reaktionen reine Temperaturstrahlung. Also wird auch diejenige isotherm verlaufender Vorgänge in nicht zu sehr verdünnten Systemen sich der reinen Temperaturstrahlung sehr annähern. Die adiabatischen Vorgänge dagegen werden sich zur Entscheidung über die oben genannten Möglichkeiten besser eignen.

Freiburg i./B., Phys. chem. Institut, 25. März 1907.

(Eingegangen 30. März 1907.)

Stand der Forschung über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und ihre Beziehung zur Elektronentheorie.

Von **Joh. Koenigsberger.**

In den letzten Jahren sind zahlreiche Beobachtungen über die Art der Elektrizitätsleitung in festen Körpern von vielen Forschern gemacht worden. Diese haben noch keine zusammenhängende Darstellung erfahren. Die letzte umfassende vorzügliche Übersicht von L. Graetz in Winkelmanns Handbuch der Physik, Leipzig 1905, berücksichtigt die Literatur bis November 1902 und die von R. Luther bearbeitete ausgezeichnete Darstellung der elektrolytischen Leitung enthält die Literatur bis Anfang 1903. Daher wurde im folgenden die neuere Literatur seit etwa 1900 bis jetzt vollständig angegeben. Die Auffassung mancher Vorgänge hat sich aber seither wesentlich geändert. Im folgenden ist versucht worden im Sinne einer bestimmten Hypothese, nämlich der mit der Temperatur zunehmenden Abdissoziation von Elektronen, die dadurch frei beweglich werden, von der unbeweglich zurückbleibenden chemischen Masse des festen Körpers, das gesamte vorhandene Beobachtungsmaterial zu deuten. Da viele damit zusammenhängende Fragen noch der Aufklärung durch das Experiment bedürfen, enthält die Darstellung manches Hypothetische. Doch habe ich mich bemüht, die Resultate der Untersuchungen in historischer Reihenfolge möglichst vorurteilsfrei darzustellen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht zu erwähnen, daß ich die Anregung zu den eigenen im folgenden mitgeteilten Untersuchungen Hrn. F. Himstedt verdanke, der mich vor mehreren Jahren auf diese Fragen aufmerksam machte.

Oxyde, Sulfide der Metalle.

(Verbindungen ohne Salzcharakter.)

A. Stark absorbierende, ziemlich gut leitende Substanzen.

Aus den Untersuchungen von Faraday[1]) und Hittorf[2]), die eine starke Abnahme des Widerstandes von Sulfiden mit der Temperatur ergeben hatten, wurde früher gefolgert, daß die Leitfähigkeit fester Verbindungen elektrolytisch ist. Daß Hittorf die metallische Leitung für PbS, FeS, NiS, HgS, Ag_2Se usw. festgestellt hatte und als Ausnahmen nur Cu_2S und Ag_2S gefunden hatte, blieb merkwürdigerweise unbeachtet.

Die älteren Untersuchungen auf diesem Gebiet sind sehr vollständig von F. Beijerinck[3]) zusammengestellt, der selbst das Leitvermögen von etwa 400 Mineralien untersuchte und für 11 die Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0^0 und 200^0 annähernd bestimmte. Sehr sorgfältige Messungen des Widerstandes von Eisenglanz ‖ und ⊥ zur Achse zwischen 0^0 und 100^0 hat H. Bäckström[4]) vorgenommen; er verwandte Gleichstrom, spricht aber nicht über die Art der Leitung. A. Abt[5]) hat bei Zimmertemperatur Widerstand und spezifische Wärme mehrerer Oxyde und Sulfide bestimmt. J. Bernfeld[6]), der das Verhalten von Schwefelmetallen als Elektroden in Lösungen studierte, hat den Widerstand eines Bleiglanzstückes gemessen und gleichzeitig durch das Ausbleiben der Schwärzung an Silberelektroden festgestellt, daß die Leitung nicht elektrolytisch sein kann.

Bei den neueren quantitativen Untersuchungen ist für eine Vergleichung der Werte in erster Linie darauf zu achten, an welchem Material sie vorgenommen wurden. Erstens werden große Kristalle verwandt — hier kommen nur die in Betracht, welche die Natur uns bietet, die Mineralien — und zu Stäben geschnitten, zweitens Stäbe

1) M. Faraday, Pogg. Ann. **31**, 241, 1834.
2) Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1, 1854.
3) F. Beijerinck, N. Jahrb. f. Min. Beilbd. **11**, 439, 1897.
4) H. Bäckström, Akad. d. Wiss. Stockholm, **51**, 545, 1894.
5) A. Abt, Wied. Ann. **62**, 474, 1897.
6) J. Bernfeld, Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 46, 1898.

aus Schmelzfluß gegossen und drittens aus Pulvern gepreßt. Neuerdings sind von K. Bädeker[1]) sehr dünne kohärente Schichten von Oxyden kathodisch zerstäubter Metalle mit Erfolg verwandt worden. Zum Teil zeigen diese wohl auch schon die von J. J. Thomson[2]) theoretisch vorausgesagte anomale Widerstandsvergrößerung sehr dünner Schichten.

Die Leitung in Metalloxyden und Sulfiden hat nach Hittorf zum ersten Male wieder F. Streintz[3]) als metallisch nachgewiesen und hat auch gezeigt, daß Silbersulfid keine Ausnahme bildet.

Die quantitativen Ergebnisse von Streintz, absolute Größe des Widerstandes und dessen Änderung mit der Temperatur, lassen sich dagegen theoretisch kaum verwerten, weil Streintz gepreßte Pulver verwandte und der Widerstand gepreßter Pulver sehr von der Kohärenz des Materials abhängt. Druck, Zusammensintern sowie Kohärerwirkungen beeinflussen ihn häufig stärker als die Temperatur. Daher kehrt auch nach Erwärmung der Widerstand gepreßter Pulver meist nicht auf seinen Anfangswert zurück; nur in seltenen Fällen wird eine Übereinstimmung von Anfangswert und Endwert bis auf 10 Proz. erhalten (vgl. auch die späteren Untersuchungen von W. Mönch). Doch konnte schon F. Streintz aus seinen Zahlen schließen, daß der negative Temperaturkoeffizient um so größer ist, je größer der spezifische Widerstand des Materials und daß bei geringen Widerständen der Temperatur-Koeffizient wie bei Metallen positiv ist.

Gleichzeitig hat J. Guinchant[4]) die Elektrizitätsleitung an gegossenen Stäben von Oxyden und Sulfiden studiert. Gegossene Stäbe sind für elektrische Messungen entschieden das geeignetste Material; sie sind von den Störungen, die bei gepreßten oder verkitteten Pulvern stets und bei Kristallen infolge Inhomogenität häufig (vgl. unten die Untersuchungen von O. Weigel) auftreten, ganz frei. Die Fehlerquelle, daß bei der künstlichen Herstellung z. B. der Sulfide, leicht noch freies Metall im Sulfid enthalten sein kann[5]), ist bei kleineren Widerständen von geringem Einfluß.[6]) Der allgemeinen Anwendbarkeit stellt sich hauptsächlich der hohe Schmelzpunkt und die Strengflüssigkeit vieler Oxyde entgegen. Guinchant untersuchte *PbS*, *FeS*,

1) K. Bädeker, Ann. d. Phys. **22**, 749, 1907.
2) J. J. Thomson, Proc. Soc. Cambr. **11**, 120, 1901.
3) F. Streintz, Sitzber. Wien. Ak. II u. III, 1902; Ann. d. Phys. **3** 1, 1900 u. **9**, 854, 1902.
4) J. Guinchant, C. R. **134**, 1224, 1902.
5) E. van Aubel, Phys. Ztschr. **4**, 551, 1903.
6) Vgl. O. Reichenheim, Inaug.-Diss. Freiburg, 1906, S. 5.

SnS, und findet wie Streintz, daß der Temperaturkoeffizient dem Zeichen und der Größe nach von dem spezifischen Widerstand selbst abhängt.

van Aubel[1]) hat den Widerstand eines homogenen Pyritkristalls zwischen —180° und +60° gemessen und fand, daß dieser mit sinkender Temperatur zunahm; der absolute Widerstand war 1,513 Ω cm bei 20°.

Die Messungen an *PbS* bis 900° durch Guinchant zeigen, daß der Koeffizient β bis 0,000007 betragen kann (vgl. S. 182) und dadurch schließlich sehr hohe Werte von $\alpha t + \beta t^2$ zustande kommen[2]); es deutet das auf eine starke Abnahme der freien Weglänge der Elektronen bei hoher Temperatur. van Aubel hat dann geschmolzenes Bleisulfid von + 81° bis — 187° untersucht und fand, daß ein von Guinchaut vermutetes Widerstandsminimum jedenfalls unter — 180° liegen muß. Dies Resultat stimmt gut mit den später zu besprechenden Messungen an natürlichem Bleiglanz von O. Reichenheim. Das Bleisulfid von van Aubel ist von allen bisher untersuchten am besten leitend; doch läßt sich kaum mit Sicherheit entscheiden, ob dies durch besondere Reinheit des Materials oder durch Beimengung von freiem Metall bei der künstlichen Herstellung verursacht ist. Daß Bleisuperoxyd metallisch leitet, wurde auch durch P. Ferchland[3]) bestätigt. Der Verfasser[4]) hat untersucht, inwiefern die Maxwellsche Beziehung zwischen Absorptionsvermögen a für lange Wärmewellen und elektrischer Leitfähigkeit für Oxyde und Sulfide zutrifft.

Hier seien folgende Beispiele gegeben:

a direkt beobachtet zwischen 4 μ und 40 μ.		a (berechnet).
Antimonglanz	0,225	kleiner als 10^{-10}
Markasit	13	0,48
Molybdänglanz	14	11,6
Eisenglanz (Elba)	20	35
Pyrit	40	267

Aus diesem ganzen Beobachtungsmaterial und den Messungen, die neuerdings W. W. Coblentz[5]) über die Reflexion von Sulfiden und

1) E. van Aubel, C. R. **135**, 456, 1902 u. C. R. **135**, 734, 1902.

2) Der lineare Ausdehnungskoeffizient (vgl. pag. 179) ist allerdings dabei nicht berücksichtigt; es wäre nicht ausgeschlossen, daß er für Bleiglanz außergewöhnlich hoch wäre.

3) Ferchland, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 670, 1903.

4) J. Koenigsberger, Phys. Ztschr. **4**, 495, 1903.

5) W. W. Coblentz, Investigations of Infra-Red Spektra. Carnegie Institution. Washington 1906.

von Graphit anstellte und bei denen das Reflexionsvermögen direkt und daher genauer bestimmt wurde[1]), als es der Verfasser getan hat, ergeben sich folgende Schlüsse: Je kleiner das elektrische Leitvermögen, um so größer ist die experimentell gefundene Absorption für lange Wellen gegenüber der theoretisch berechneten. Für großes Leitvermögen tritt dagegen im Ultrarot ein Verhalten ein, wie es die Metalle nach den Versuchen von Hagen und Rubens im sichtbaren Spektrum zeigen; die beobachtete Absorption ist kleiner als die aus dem Leitvermögen berechnete.

Die Beobachtungen von F. Streintz sind durch zahlreiche sorgfältige Versuche von W. Mönch[2]) bestätigt worden, insbesondere auch die Tatsache, daß keine Polarisation bei der Elektrizitätsleitung in Bleiglanzpulver auftritt. Die zahlreichen Anomalien, die bei den Messungen an gepreßtem Pulver infolge des sich stets ändernden Kontakts zwischen den einzelnen Körnern auftreten, haben wie bei den Untersuchungen von F. Streintz auch hier wieder die Erscheinungen kompliziert; außerdem sind bei Gleichstrom noch unipolare Leitung, Abhängigkeit des Widerstands von der Stromstärke usw. vorhanden gewesen. Wenn auch diese letzteren von F. Braun[3]) aufgefundenen und studierten Anomalien mit unserem Thema nicht direkt zusammenhängen, sollen sie doch kurz besprochen werden, weil neuerdings durch O. Weigel eine befriedigende Erklärung dafür gegeben worden ist. Mit der Leitfähigkeit der reinen Oxyde und Sulfide haben sie nichts zu tun: denn die Versuche von Guinchant[5]) und van Aubel[4]) an reinen gegossenen Sulfiden und die später zu besprechenden Messungen von O. Reichenheim und dem Verfasser an ausgesucht homogenen Kristallen zeigen ihr gänzliches Fehlen bei reinem homogenem Material. F. Braun selbst, H. Meyer[5]) und Dufet[6]), Du Moncel[7]), Bellati und Lus-

1) Für die Leitfähigkeit ist bei Sulfiden stets der höchste an der betreffenden Substanz gefundene Wert zu nehmen, weil die Leitfähigkeit auf jede Inhomogenität im ganzen Kristall reagiert, während das Reflexionsvermögen einer beliebigen Fläche durch eine kleine Einlagerung nicht wesentlich beeinflußt wird. Coblentz ist meiner Ansicht nach in dieser Hinsicht zu vorsichtig (vgl. loc. cit. S. 93).

2) W. Mönch, N. Jahrb. f. Min. Beilbd. XX, S. 365, 1905.

3) F. Braun, Pogg. Ann. **153**, 556, 1874. Wied. Ann. **1**, 101, 1877; **3**, 95, 1877; **4**, 476, 1878; **19**, 340, 1883; **31**, 853, 1887.

4) Vgl. oben loc. cit.

5) H. Meyer, Wied. Ann. **19**, 70, 1893.

6) Dufet, C. R. **81**, 627, 1875.

7) Th. du Moncel, Ann. chim. phys. **10**, 194 u. 495, 1887.

sana[1]) hatten auch schon früher darauf hingewiesen, daß die Erscheinungen an manchen Kristallen nicht auftreten, und daß sie nicht mit der chemischen Zusammensetzung, sondern mit sekundären Eigenschaften einzelner Kristalle zusammenhängen müssen. O. Weigel[2]) hat durch zahlreiche Versuche nachweisen können, daß in den Oxyden und Sulfiden, sowie auch in Schwefel und Selen okkludierte Lösungen und Gase die scheinbare elektrolytische Leitung und alle oben angegebenen Anomalien bewirken.

Zunächst konnte er die poröse Struktur derjenigen Kristalle, die unipolare Leitung zeigen, direkt durch Osmose nachweisen, indem er Platten derselben als „osmotische Membran" verwandte. Ferner wurde der Wassergehalt einiger Kristalle mit unipolarer Leitung und von aus Pulvern gepreßten Zylindern direkt durch Wägung nachgewiesen; er beträgt 0,0065 bis 0,5 Proz.

Dann zeigte Weigel, daß bei starkem Trocknen (auch bei Selen) die unipolare Leitung verschwindet und die ganze Leitfähigkeit sehr gering wird. (Bei Selen bleibt dann auch die Lichtempfindlichkeit fast völlig aus, die nach Weigel auf der Bildung elektrolytisch leitender Selensäure beruhen soll.[3])) Die unipolare Leitung kommt bei Wassergehalt der Sulfide dadurch zustande, daß die wäßrige Lösung oder auch das Hydrat in den Hohlräumen elektrolytisch leitet und in der Nähe der Kathode zwischen Sulfid und Kathode auf dem Sulfid Sauerstoff abscheidet, der dieses zu schlecht leitendem Sulfat oxydiert. Da dies auch im Innern geschieht, sinkt gleichzeitig bei längerem Stromdurchgang infolge der Bildung größerer Mengen nicht mehr löslicher und nicht leitender Sulfate die Leitfähigkeit; durchzieht eine derartige wasserhaltige Schicht, wie dies bei Pyrit das Eisenoxydhydrat häufig tut, einen großen Teil oder gar den ganzen Kristall quer zur Stromrichtung, so hört nach einiger Zeit die Leitung fast völlig auf. Alles dies hat O. Weigel sehr sorgfältig durch zahlreiche Messungen nachgewiesen.[4]) Hierdurch ist nicht nur die Erklärung der Anomalien wie unipolare Leitung, Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromdauer etc. gewonnen, auch die scheinbare Elektrolyse des massiven Kupferglanzes

1) Bellati u. Lussana, Atti R. Istit. Venet. (6) **6**, 189, 1888.

2) O. Weigel, N. Jahrb. f. Min. Beilbd. **21**, 325, 1905.

3) Hierauf weisen auch die von Fritts, Uljanin, Reinganum im Innern der Selenschicht beobachteten elektromotorischen Kräfte bei Belichtung.

4) Daß Wasser im Innern fester Körper auch über 200° noch zurückgehalten wird, zeigen viele Beobachtungen, z. B. auch die unten erwähnten von H. Schultze an Chlorzink.

und Silberglanzes (Kupfersulfür und Silbersulfid), die von Faraday nur kurz erwähnt, durch Hittorf aber eingehend studiert worden war, ist als sekundär nachgewiesen; es ist eine Elektrolyse nur in der adsorbierten und okkludierten wäßrigen Lösung, bei Kupfersulfür auch noch die Reduktion durch den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, vermutlich im Zusammenhang mit Elektrostenolyse. Alle Messungsergebnisse an Kupfer- und Silbersulfür von Faraday und Hittorf, Bidwell, S. Thompson bis zu den neuesten von G. Bodländer und K. P. Idaszewski, W. Mönch, O. Reichenheim und dem Verfasser sind dadurch verständlich geworden.[1]) Damit war die Erkenntnis gewonnen, daß alle kristallisierten Oxyde und Sulfide ohne Ausnahme metallisch leiten. Auch die neuesten Versuche von K. Baedeker (Ann. d. Phys. **22**, 765, 1907) die an sehr dünnen Schichten von 100 $\mu\mu$ bis zu 40 $\mu\mu$ angestellt wurden, zeigten, daß alle untersuchten Oxyde und Sulfide (bezügl. Silbersulfid vgl. oben) metallisch leiten. Das Verhalten des Tantaloxyds bedarf noch der Aufklärung.

Seit 1904 haben O. Reichenheim und der Verfasser die Elektrizitätsleitung solcher Kristalle untersucht, die keine anomalen Erscheinungen zeigen; die Beschaffung der hierzu nötigen absolut homogenen Einschluß- und schichtenfreien Kristalle machte Schwierigkeiten, ließ sich aber durch teilweise Verwendung von Kluftmineralien lösen. Die Verfasser kamen zu dem Schluß, daß alle untersuchten Substanzen für Gleichstrom oder Wechselstrom denselben Widerstand besaßen und keine elektromotorische Gegenkraft, die größer als $^1/_{10000}$ Volt war, aufwiesen.[2]) Ebensowenig konnten wir in den nach dem Vorgang von Warburg verwandten Quecksilberelektroden, die mit dem ausgeschiedenen Metall hätten Legierungen bilden müssen, irgendwelche Spuren davon nachweisen, ob-

1) Vgl. die ausführliche Literaturzusammenstellung bei O. Weigel loc. cit. S. 326—336.

2) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, Ctrlbl. f. Min. 1905, S. 469. O. Reichenheim, Inaug.-Diss. Freiburg 1906. Die Beobachtung von R. v. Haßlinger, daß Eisenoxyduloxyd bei hohen Temperaturen über 600° eine schwache elektromotorische Gegenkraft aufwies, würde darauf deuten, daß bei hohen Temperaturen mit der Annäherung an den Schmelzpunkt ein Übergang zu der elektrolytischen Leitung stattfindet. Die Versuche an Schwefelkupfer und -Silber bei hohen Temperaturen sind dadurch erschwert, daß die Platinelektroden chemisch angegriffen werden. Bei chemisch unveränderlichen Sulfiden und Oxyden, auch im geschmolzenen Zustand, konnte ich bisher keine elektromotorische Gegenkraft beobachten (vgl. die Beobachtung von O. Lehmann S. 190).

gleich in einem Fall die Amperestundenzahl größer als zwei war. Ferner war der Temperatur-Koeffizient in Übereinstimmung mit den Resultaten von F. Streintz um so größer, je größer der der Widerstand, er wurde für einen bestimmten Wert des Widerstandes gleich Null und für sehr kleine Widerstände dem Zeichen und der Größe nach gleich dem reiner Metalle. Der Widerstand ändert sich stetig nur, solange keine Umwandlung stattfindet, und wir konnten, wenn letzteres geschah, die schon von Beijerinck[1]) gezogene Folgerung bestätigen, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation auch stets das bessere Leitvermögen besitzt.[2]) Besonders interessant wäre es vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt zu untersuchen, ob auch bei Metallen der Übergang von einer Modifikation in die andere, z. B. der bekannte Umwandlungspunkt des Eisens bei 800°, einen Sprung im Leitvermögen bedingt, was für die von uns untersuchten Oxyde und Sulfide eintrat. Le Chatelier[3]) und Harrisson haben nur einen Knick der Widerstandskurve gefunden. — Wir haben dann ferner gezeigt[4]), daß bei Auftragen der Logarithmen der Widerstände als Abszissen und der Logarithmen der absoluten Temperatur als Ordinaten man in erster Annäherung geradlinige Kurventeile erhält. Einer ähnlichen Darstellung hat sich in einer später zu besprechenden Untersuchung F. Horton bedient. Wir konnten aber aus unsern an sehr verschiedenartigen Substanzen angestellten Messungen folgern, daß die Beziehung $\log w = -c_1 \log T + c_2$ oder ähnliche, die eine Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur ergeben, nur in erster Annäherung gelten. Die Tatsache, daß oberhalb bestimmter Temperaturen der Temperatur-Koeffizient sich dem der Metalle nähert und schließlich den diesen eigenen Wert annimmt (bei reinem, homogenem Pyrit liegt dies Feld, das „Metallfeld“, über 0° C, das andere mit positivem Temperatur-Koeffizienten, das „Dissoziationsfeld“, unter 0° C), weist auf eine Zweiteilung der Formel hin. Ihre Ableitung soll hier kurz gegeben werden. Wir nehmen an in Übereinstimmung mit J. Stark[5]), daß ein Metallatom aus der Kombination Metallion mit negativem Elektron besteht, und daß sich mit der Temperatur gemäß dem

1) Beijerinck, loc. cit. S. 470.

2) Eine Ausnahme wäre nur Magnesia bei ca. 1200° nach den Beobachtungen von Horton, doch wollen wir a. O. diesen Fall besprechen.

3) Le Chatelier, Journ. de phys. (2) **10**, 369, 1891. (Harrison vgl. unten.)

4) O. Reichenheim, Inaug.-Diss. S. 42.

5) J. Stark, Nat. Rdschau **17**, 533 u. 549, 1902.

1. und 2. Hauptsatz das Gleichgewicht ändert. Das System ist heterogen[1]; denn weder für das Metallatom noch für das Metallion gelten die Gasgesetze; beide sind, wie aus den Versuchen von E. Riecke[2]) folgt, in fester Phase, während das Elektron in gasförmigem Zustand sich befindet. Es ist schwierig, unter den bisher studierten chemischen Reaktionen ein Analogon zu finden, doch scheint mir am ehesten die Löslichkeit elektrolytisch gespaltener, im neutralen Zustand praktisch unlöslicher Salze, wie $BaSO_4$ und $AgCl$ in H_2O, dem Vorgang zu entsprechen. Der zweite Hauptsatz ergibt zunächst einwandfrei $\frac{\partial K}{\partial T} = \frac{q'}{2\,T^2}$, worin K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist und falls q' von T unabhängig, $K = -\frac{q'}{2\,T} + A$. Hierin wäre q' die Vereinigungswärme Elektron-Metallion von 1 gr-Mol, was J. Stark die Ionenenergie genannt hat. Nennen wir ferner c die im ccm vorhandene Konzentration in gr-Mol, so ist K entweder $= 2 \log \operatorname{nat} c$, oder vielleicht $= \log \operatorname{nat} c$ zu setzen.

Da wir hier nur elektrische Phänomene betrachten, ist es gleichgültig, welche Deutung der numerische Wert der Konstanten erfährt. Setzen wir für $\frac{q'}{2}$ oder $\frac{q'}{4}$ eine neue Konstante q, so ist $c = A \cdot e^{-\frac{q}{T}} = N \cdot c_1$. Daher ist N, die Anzahl Elektronen im ccm, $= N_0\, e^{-\frac{q}{T}}$. Andererseits ist aber, gleichgültig, welche Elektronentheorie wir zugrunde legen, die Leitfähigkeit der Elektronenzahl proportional, also

$$\sigma = c \cdot N_0\, e^{-\frac{q}{T}}.$$

---

1) Ich habe versucht, mit einer Formel, die dem homogenen Gleichgewicht entspricht, die Beobachtungen zu berechnen, habe mich aber davon überzeugt, daß es unmöglich ist.

2) E. Riecke, Phys. Zeitschr. 2, 639, 1901, zeigte, daß jahrelanger Durchgang starker Ströme durch die Berührungsfläche zweier Metalle keine nachweisbare Diffusion zur Folge hat. Bei kristallisierten Substanzen kann es, wie die kristallographischen Strukturtheorien zeigen, keine festen Lösungen geben; entweder beruht ihr scheinbares Vorhandensein auf der Bildung von Verbindungen, wie bei den Versuchen von R. Austen (Gold und Blei, Metalle der Gruppe I u. II von Matthiesen, vgl. S. 188), wir haben dann denselben Fall wie bei der Verbindung von Schwefel und Eisen im festen Zustand, oder aber die Substanzen sind amorph, d. h. nur scheinbar fest, in Wirklichkeit Flüssigkeiten mit großer Reibung, oder auch die gegenseitige Lösung oder besser Mischung findet bei der Auskristallisation statt. Andere Versuche, wie die von W. J. Müller (Ztschr. f. phys. Chem. 31, 354, 1899), lassen sich meiner Ansicht nach zwanglos strukturtheoretisch erklären.

Wir wissen aber auch (vgl. S. 182), daß keine der Elektronentheorien die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur befriedigend wiedergibt; deshalb ist es am geeignetsten, für die Abhängigkeit des Faktors c von der Temperatur die Beziehung zu wählen, die empirisch für alle Metalle gefunden wurde, nämlich $c = c'(1 - \alpha t \mp \beta t^2)$, worin α zwischen $+0{,}002$ und $+0{,}004$ und β zwischen $+0{,}000009$ und $-0{,}000009$ liegt. Nennt man die Leitfähigkeit bei 0^0 σ_0, so

$$\text{ist } \sigma = \sigma_0 (1 - \alpha t \mp \beta t^2)\, e^{-q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

$$\text{und } w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2)\, e^{q\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

$$\text{oder } w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2)\, e^{-q \frac{t}{(t+273) \cdot 273}}.$$

Selbstverständlich würde die Annahme einer weiteren, z. B. positiven Elektronenart und dadurch die Einführung einer zweiten Exponentialfunktion die Formel noch viel anpassungsfähiger machen. Doch hat für die vorliegenden Beispiele die Annahme einer Elektronenart genügt.

Im folgenden ist an einigen von uns gemessenen Widerständen von Oxyden und Sulfiden die Prüfung dieser Formel rechnerisch durchgeführt und der Übersichtlichkeit halber teilweise graphisch eingetragen.[1] Für β gilt bei Temperaturen über 0^0 C das obere (meist das + Zeichen), für Temperaturen unter 0^0 C das untere (meist — Zeichen).

Eisenglanz von Langö.

$$w = 0{,}876\,(1 + 0{,}00387\, t \pm 0{,}00000026\, t^2)\, e^{-1400 \frac{t}{(t+273)\,273}}.$$

Parallel zur Achse zwischen 0^0 und 100^0, Mittelwerte der Messungen von Bäckström und Reichenheim.

t	absol. w (beob.)	w (berechn.)
0	—	0,876
16	0,7035	0,702
40	0,554	0,553
88	0,363	0,365
123	0,269	0,270
140	0,250	0,248
181	0,1985	0,197
197	0,184	0,186
237	0,156	0,159
		t (berechn.)
— 74 (?)	4,85	—78
—130	57,2	—132
—146	129,5	—146
—185	etwa 3000	—178

senkrecht zur Achse.

1) Die folgenden Zahlen sind direkt aus Phys. Ztschr. loc. cit. übernommen, wobei eine Reihe störender Druckfehler verbessert worden sind.

$$w = 0{,}431\,(1 + 0{,}00383 \pm 0{,}00000045\,t^2)\,e^{\frac{1290}{T}}.$$

t	absol.	
	w (beob.)	w (berechn.)
0	—	0,431
18,3	0,351	0,351
22	0,334	0,334
60	0,250	0,250
86	0,193	0,1915
100	0,175	0,174
117,5	0,159	0,157
130	0,155	0,154
168	0,128	0,129
238	0,096	0,098
t (korrig.)		t (berechn.)
ca. —76°	1,97	—78°
—73°	1,87	—75°

Eisenglanz

von Ouro Preto senkrecht zur Achse.

Die Formel lautet:

$$w = 0{,}6833\,(1 + 0{,}0039\,t \pm 0{,}000002\,t^2)\,e^{-1358\frac{t}{(t+273)\,273}}.$$

t	absol.	
	w (beob.)	w (berechn.)
0	—	0,6833
18	0,542	0,542
56	0,361	0,361
70	0,323	0,323
95	0,267	0,268
104	0,251	0,254
115	0,242	0,242
131	0,220	0,219
187	0,171	0,168
202	0,159	0,158
255	0,1375	0,135

Markasit.

Widerstand parallel der b-Achse. (Der Widerstand ist parallel a und c an dem untersuchten Kristall nahezu gleich.)

Die Formel zur Berechnung lautet:

$$w = 16{,}56 \cdot (1 + 0{,}00264 \cdot t \pm 0{,}000009 \cdot t^2) \cdot e^{-1850 \frac{t}{(t+273)\,273}}.$$

t	absol.	
	w (beob.)	w (berechn.)
0	—	16,56
16	10,25	10,25
65	4,68	4,72
118	2,75	2,72
150	2,20	2,07
180	1,81	1,72
220	1,50	1,43
243	1,30	1,30
— 78	242	216
—130	größer als 2600	etwa 5000

Die graphische Darstellung zeigt, daß die berechnete und beobachtete Kurve zwischen 16^0 und 250^0 fast zusammenfallen. Inwieweit die Unterschiede auf Messungsfehler oder auf Inkonstanz der Größe q zurückzuführen sind, kann noch nicht entschieden werden.

Für Molybdänglanz, dessen Widerstände in der Dissertation von Hrn. O. Reichenheim S. 26 für mehrere Temperaturen angenähert gemessen werden, ist q etwa gleich 1400, $\alpha = 0{,}00260$, $\beta = 0{,}000009$. Doch sind die Fehler der einzelnen Bestimmungen wegen des Aufblätterns der Kristalle, und daher auch die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung so groß, daß wir auf eine Prüfung der Formel an dieser Substanz verzichten müssen.

Pyrit.

Val Giuf.

Die Formel lautet:

$$w = 0{,}0240\,(1 + 0{,}00385 \cdot t \pm 0{,}0000037 \cdot t^2)\, e^{-240 \frac{t}{(t+273)\,273}}.$$

t	absol.	
	w (beob.)	w (berechn.)
— 78	0,0251	0,0245
0	—	0,0240
20	0,0240	0,0240
85	0,0279	0,0263
121	0,0300	0,0278
260	0,0357	0,0351
340	0,0388	0,0402

Auf den beistehenden Kurven ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung direkt zu ersehen.

Bleiglanz

läßt sich in dem genauer untersuchten Intervall zwischen $+150^0$ und -180^0 durch die Formel $w = 0{,}00242\,(1 + 0{,}00524\,t)$ darstellen, die Größe q ist also sehr klein, < 50. Bleiglanz verhält sich wie ein Metall bei denselben Temperaturen. Um die kleine Größe q genau zu bestimmen, müßten Messungen bei viel tieferen Temperaturen in der Weise vorgenommen werden, wie sie Dewar und Meilinck an Metallen bei dem Siedepunkt des Wasserstoffs angestellt haben.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung für die verschiedenen Substanzen durchweg befriedigend; daß sie nicht eine vollkommene ist, dürfte in erster Linie auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein, bei den Temperaturen unter 0^0 hauptsächlich in der Messung der Temperatur; denn die Temperatur des Bades und die des Stabes mit seinen langen metallischen Zuleitungen, die Wärme zuführen, stimmen nicht überein. Außerdem ist die Korrektion für den herausragenden Faden am Pentanthermometer — das betrifft die Temperaturen zwischen -50^0 und -70^0 — unsicher. Ferner bildet sich leicht eine dünne Eishaut an den Kontakten, die erhebliche Widerstandsvergrößerungen hervorruft. Andererseits können geringe Inhomogenitäten (Einschlüsse flüssiger Kohlensäure, Durchwachsungen mit besser leitenden Substanzen) bei den sehr hohen Widerständen prozentisch große Fehler verursachen. Bei den Temperaturen zwischen 0 und 400^0 und nicht zu kleinen Widerständen sind die Messungen am zuverlässigsten, auf etwa 0,2—0,3 Proz. genau und frei von systematischen Fehlern, deshalb stimmt in diesem Intervall unsere Formel am besten. Bei den höheren Temperaturen, wo die Widerstände der Größenordnung nach metallisch, und wegen der geringen Länge und des verhältnismäßig großen Querschnittes der geschnittenen Stäbe recht klein sind, wirken Kontaktunregelmäßigkeiten sehr störend.

Wir haben zwar direkt durch Versuche (oxydierter Eisenstab) gezeigt, daß die Übergangswiderstände bei 460^0 höchstens 0,045 Ω, bei 1020^0 0,067 Ω betragen; doch kann bei Widerständen von 0,6 bis 1 Ω diese in ihrem Betrage zwischen 0 und 0,067 Ω schwankende Korrektion Fehler bis zu 7 Proz. verursachen. Daher sind in der Formel bei einigen Substanzen sowohl α wie q auf etwa 10—20 Proz. unsicher, und β um mehr als 100 Proz., bei anderen, wie dem Eisenglanz von Bäckström, dagegen weit genauer. Ob vielleicht die Dissoziations-

wärme etwas von der Temperatur abhängt, könnte erst auf Grund sehr genauer Messungen an durchaus homogenem, ganz wasserfreiem Material entschieden werden.[1])

Auf nachstehender Zeichnung ist eine Kurve, den Werten $q = 400$, $w_0 = 1$, $\alpha = 0{,}0039$, $\beta = 0{,}000003$ entsprechend aufgezeichnet. Sie veranschaulicht, wie, nach der hier dargelegten Hypothese, die Widerstandskurve ungefähr verläuft. Für höhere Werte von q dehnt sich

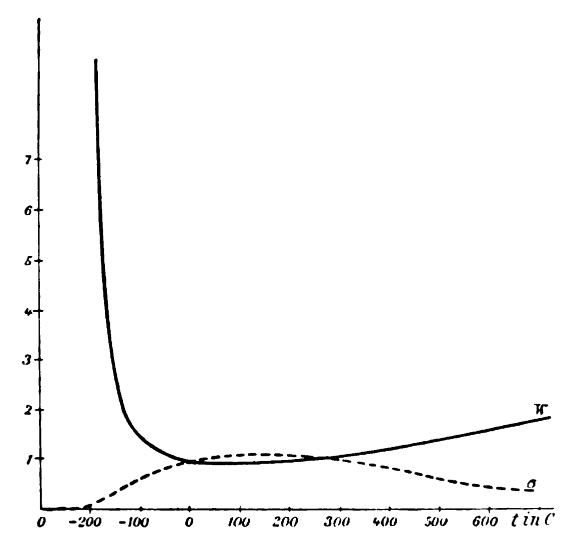


Fig. 1.

das auf der Zeichnung zwischen 0^0 und -150^0 liegende Gebiet stark wechselnder Krümmung weit stärker aus. Für erheblich kleinere Werte von α und negative Werte von β, wie sie z. B. bei Graphit vorkommen, findet der zweite Anstieg der Kurve, der auf der Zeichnung etwa von $+100^0$ C aufwärts beginnt, später statt.

Die gestrichelte Kurve gibt den Gang der Leitfähigkeit. Diese ist dann zu verwenden, wenn man die Leitfähigkeit oder den Widerstand eines Gemenges graphisch ermitteln will.

1) Die Formel wurde aufgestellt, nachdem die Messungen bereits beendigt waren. Seither sind Versuche im Gange um nachzuprüfen, ob bei sorgfältigster Beobachtung die geringen Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung bestehen bleiben.

B. Durchsichtige, schlecht leitende Oxyde und Sulfide.

a) Bei höheren Temperaturen.

Schlechtleitende Oxyde und Gemenge von Oxyden, die nicht als Salze aufzufassen sind, also z. B. ein Gemenge von SiO_2 und ZrO_2, dagegen nicht von Na_2O und SiO_2, sind erst in den letzten Jahren untersucht worden. Die Einführung dieser Oxyde in die Beleuchtungstechnik durch Auerstrumpf und Nernststift haben den Anlaß dazu gegeben. Nernst[1]) selbst hat festgestellt, daß die Elektrizitätsmenge, die den von ihm konstruierten Glühkörper durchströmt, mehrere tausendmal größer ist als zu dessen elektrolytischer Zersetzung notwendig wäre. Merkwürdigerweise zog Nernst hieraus nicht den Schluß, daß die Leitung eben zum größten Teil nicht elektrolytisch ist, sondern nahm mit Rücksicht auf die Ionentheorie und die Hypothese der festen Lösungen an, daß ein Prozeß, der sog. Reststrom, stattfindet, welcher den jeweiligen Effekt der Elektrolyse vernichtet. Es war hierzu aber notwendig, außergewöhnlich große Diffusionsgeschwindigkeiten, wie sie noch nie beobachtet worden sind, anzunehmen. Bose[2]) zeigte, daß ein Teil der Leitung wahrscheinlich elektrolytisch ist; denn es gelang ihm durch langes Erhitzen im Vakuum bei Durchleiten von Gleichstrom den Stift teilweise zu reduzieren. Wie sich die Menge des reduzierten Metalles zu der des nichtreduzierbaren Oxydes verhält, ist nicht angegeben; vermutlich war es nur ein äußerst kleiner Bruchteil, jedenfalls noch nicht ein Tausendstel der nach dem Gesetz von Faraday berechneten Menge. Bei diesen hohen Temperaturen, wo Acidität und Basizität solcher Verbindungen weit stärker sind, dürfte ein Teil der Oxyde, vielleicht MgO und ZrO_2, als Salz verbunden sein und teilweise elektrolytisch leiten[3]); diese werden auch dementsprechend reduziert, während der größte Teil der Oxyde auch dann noch metallisch durch die Elektronen leitet.[4]) Warum Gemenge besser leiten als die reinen Oxyde

1) W. Nernst, Ztschr. f. Elektrochem. **6**, 41, 1899.

2) E. Bose, Ann. d. Phys. **9**, 164, 1902.

3) Vgl. S. 189.

4) Die Folgerung von Nernst, daß die Leitung elektrolytisch sein muß, weil die Nernststifte, solange sie nicht stark glühen, noch durchscheinend sind, scheint Herrn Horton und auch mir nicht stichhaltig. Der Widerstand eines derartig glühenden Stiftes ist größer oder gleich 10 Ωcm³; danach würde sich aber bei metallischer Leitung nach der Maxwellschen Theorie für 1 mm Dicke in kohärenter Schicht eine Schwächung auf $^1/_{10}$ der Intensität ergeben. Ein Rauchglas von dieser Absorptionsstärke gepulvert, ist aber noch gut durchscheinend, etwa so wie der Nernst-

hat Horton (vgl. unten) auf Grund elektronentheoretischer Betrachtungen dargelegt.

Eine sehr eingehende Untersuchung über die Größe der Leitfähigkeit der Gemenge von Zirkonoxyd (9 Teile) mit anderen Oxyden (je 1 Teil) bei 1100°—1400° hat Reynolds[1]) auf Veranlassung von Nernst angestellt. Für eine Berechnung sind die Versuche nicht verwendbar, weil das Temperaturintervall zu klein war. Z. T. war sicher nur metallische Leitung vorhanden, so bei den Gemischen von ZrO_2 mit SiO_2 und TiO_2, P_2O_5, z. T. aber wohl auch Salzbildung und elektrolytische Leitung. Zu den gemengten Oxyden mit gemischter Leitung dürfte auch Porzellan, das Foussereau[2]), Poincaré[2]) und Goodwin und Mailey[3]) untersucht haben, zu stellen sein. A. Wehnelt[4]) hat die glühenden Oxyde der Alkalierdmetalle verwandt, um die Kathodenentladung bei geringen Potentialen zu ermöglichen; er fand, daß diese Oxyde auf den Kathodenfall ganz analog wirken wie Platin, Kohle usw.; sie senden negative Teile aus, deren $\frac{e}{m}$ gleich dem der gewöhnlichen Kathodenstrahlen ist, sie werden elektrisch leitend, aber ohne irgendwelche Produkte der Elektrolyse abzugeben. Eine völlige Klärung der Frage hat die auf Veranlassung von J. J. Thomson unternommene Untersuchung von F. Horton gebracht. Kohärente Platten von geschmolzenem Quarz, Calicumoxyd, Magnesia, Bariumoxyd, Bleioxyd, Wismuttrioxyd, Kupferoxyd, Sodiumperoxyd wurden zwischen 0° und 1300° untersucht. Bei hoher Temperatur werden alle gutleitend, und zwar metallisch die meisten ohne merkbare Polarisation und ohne Abscheidung von Spuren irgendwelcher elektrolytischer Produkte.

F. Horton[5]) versuchte seine Beobachtungen durch eine Formel darzustellen, die Richardson für die von glühendem Platin emittierte Elektronenzahl gegeben hat. Doch ist diese Formel hierauf nicht anwendbar, weil im Innern eines Metalloxydes die Geschwindigkeit für

stift bei schwacher Gelbweißglut. Ferner folgt aus den Beobachtungen von H. Rubens über die Emission des Ceriumoxyds und Thoriumoxyds, daß die kontinuierliche Absorption mindestens 0,2 bezw. 0,02 beträgt, was der Größenordnung nach mit der Leitfähigkeit dieser Substanzen bei der gleichen Temperatur übereinstimmt.

1) H. Reynolds, Inaug.-Diss. Göttingen 1902.

2) Foussereau, C. R. **97**, 396, 1883; Poincaré, C. R. **109**, 176, 1889.

3) H. M. Goodwin und R. D. Mailey, Phys. Rev. **23**, 22, 1906.

4) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. (4) **14**, 425, 1904.

5) F. Horton, Phil. Mag. (1) **11**, 505, 1906.

die Dissoziation nicht in Betracht kommt, was für das Austreten aus dem Platin dagegen zutrifft.[1]) Daher wäre der Faktor $T^{1/2}$ wegzulassen; andererseits ist zu bedenken, daß die Leitfähigkeit nicht nur von der Elektronenzahl abhängt, und das Verhalten der Metalle macht (vgl. S. 182) wahrscheinlich, daß auch bei konstanter Elektronenzahl ein Temperaturkoeffizient von der Größe $1 - \alpha t \mp \beta t^2$ vorhanden ist, wie oben dargelegt wurde. Deshalb stimmt die Formel von Horton nur für Magnesia und für Calciumoxyd und auch da nur bei niedrigeren Temperaturen. Für Kupferoxyd (Cupric oxyd) ist im folgenden die Vergleichung unserer Formel mit den Beobachtungen von Horton durchgeführt.

t	von Horton beob.	nach unserer Formel berechnet
(59)	(91560)	(235000)
134	12360	12300
157	5930	5930
268	556	525
385	96,2	96,2
463	36,3	30,0

Wir haben hier nur angenähert gerechnet, weil die Beobachtungen bei den tieferen Temperaturen, wie erwähnt, wahrscheinlich nicht frei von systematischen Fehlern sind und bei der ganz hohen Temperatur, wo die Widerstände des CuO unter 1 Ω sinken, sind andererseits die Korrektionen (Widerstand des Platins etc.) so groß und unsicher, daß diese Beobachtungen sich theoretisch nicht verwerten lassen.

Unsere Formel wird hier am besten folgendermaßen geschrieben:

$$\frac{w'}{w} = \frac{1 + \alpha t' \pm \beta t'^2}{1 + \alpha t \pm \beta t^2} \cdot e^{q\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)}.$$

Die angenäherten Werte sind:

$$\alpha = 0{,}003, \; \beta = 0, \; q = 5600.$$

Für Kupferoxydul (Cu_2O) findet K. Bädeker (loc. cit.) q angenähert $= 2500$.

Für geschmolzenen Quarz läßt sich eine annähernde Übereinstimmung bei Annahme der Werte $\alpha = 0{,}003$, $q = 11000$ erzielen. Jedoch zeigen die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung einen systematischen Gang. Entweder ist dieser gewissen Fehlerquellen bei der

1) Vgl. O. W. Richardson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 291, 1901 und die Betrachtung von J. J. Thomson ebenda.

Messung der hohen Temperaturen (bis 1288° C) oder auch der großen Widerstände bei den niedrigen Temperaturen (9500000 Ω) zuzuschreiben, oder es ist die Dissoziationswärme für das bei Quarz angewandte große Temperaturintervall (800°) nicht mehr konstant, sondern nimmt von etwa 14000 bei 400° bis 10000 bei 1300° ab. Vielleicht wäre auch, dies scheint dem Verf. am wahrscheinlichsten, an eine sehr starke Abnahme der freien Weglänge zu denken, worauf die Beobachtungen von Guinchant an Bleiglanz deuten. (Vgl. o. S. 161.) Die anderen Messungen von Horton sind aus verschiedenen Gründen theoretisch nicht gut verwendbar. *CaO* und *BaO* nehmen bei den höheren Temperaturen CO_2 oder *O* auf und geben sie bei den ganz hohen Temperaturen wieder ab; hier sind je zwei Substanzen in wechselndem Mengenverhältnis vorhanden. Bei anderen untersuchten Substanzen findet eine Umwandlung in Modifikationen statt, für die der Umwandlungspunkt nicht genau bestimmt wurde, so daß der Gültigkeitsbereich der Formel unbekannt ist. Am störendsten dürfte indes wie bei den Messungen von Streintz das Zusammensintern und die Kontaktunregelmäßigkeiten der zum Teil nicht kompakten, sondern porösen Oxyde, wie *MgO*, *CaO*, *BaO* sein (vgl. auch die Messungen von H. M. Goodwin und R. D. Mailey [Phys. Rev. **23**, 22, 1906] an geschmolzenem *MgO*, die zwar weniger genau, aber von 1100° ab frei von systematischen Fehlern sind, weil das Material kompakt war; auch diese Forscher haben keine Polarisation beobachten können). Für theoretisch verwertbare Beobachtungen ist in erster Linie vollkommen homogenes einheitlich kristallisiertes oder aus Schmelzfluß erstarrtes Material erforderlich.

b) Bei niedrigen Temperaturen.

Bei niedrigen Temperaturen muß nach dem hier Dargelegten die Leitfähigkeit der schon bei höherer Temperatur schlecht leitenden Substanzen eine äußerst geringe sein. Die vielfach deutlich vorhandene Leitfähigkeit ist nicht den Substanzen eigentümlich, sondern durch Einschlüsse und Beimengungen verursacht. Genaue Untersuchungen haben an kristallisiertem Quarz Warburg und Tegetmaier[1]), J. Curie[2]) und F. Exner[3]), sowie für Achat und Chalcedon Warburg angestellt.

1) E. Warburg und F. Tegetmaier, Wied. Ann. **32**, 442, 1887; **35**, 455, 1888.
2) J. Curie, Ann. chim. phys. (6) **17**, 385; **18**, 203, 1889.
3) F. Exner, Verh. dt. phys. Ges. **3**, 20, 1901.

Senkrecht zur Achse ist der Widerstand des Quarzes unmeßbar groß, in Übereinstimmung mit unserer Hypothese. Parallel der Achse ist der spezifische Widerstand bei etwa 50^0 von der Größenordnung 10^{12}; er hängt von der Art der Elektrode und der Stromdauer ab und beruht, wie Warburg durch Versuche mit Natrium- und Lithiumelektroden höchstwahrscheinlich gemacht hat, auf der Elektrolyse einer Natriumverbindung. Die Leitung hat also mit dem Siliciumdioxyd selbst nichts zu tun. Wie der Verfasser durch Beobachtung unter dem Erhitzungsmikroskop feststellen konnte, sprengen die auch in scheinbar reinsten Quarzen eingeschlossenen Natrium- und Kaliumbikarbonat- und Chloridlösungen bei etwa 250^0 die Wandungen des Einschlusses und breiten sich längs äußerst feinen kapillären Rissen aus, und zwar hauptsächlich in der Richtung ‖ der Hauptachse, in Übereinstimmung mit der von Curie aufgestellten Hypothese. Dafür sprechen auch meiner Ansicht nach die merkwürdigen, bei Anwendung von Wechselstrom von E. Bollé[1]) gefundenen Tatsachen. Achat und Chalcedon enthalten 0,1 bis 2 Proz. H_2O (infolge beigemengten Opals), sind daher zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der festen Kieselsäure ungeeignet. Quarzglas, bei dem durch die Herstellungsart Flüssigkeitseinschlüsse nicht vorkommen, leitet, wie F. Exner nachwies, 1000 mal schlechter als Quarz ‖ zur Achse; seine Leitfähigkeit, die immerhin noch 10^5 mal größer ist, als die Formel für Elektronenleitung ergibt, beruht, wie Exner zeigte, vermutlich auf Anwesenheit eines festen Natriumsalzes, dem in amorpher Form wohl elektrolytische Leitung zukommen kann (vgl. S. 192). Zu der Klasse der Oxyde, Sulfide etc. wären alle die Substanzen zu stellen, die auch im flüssigen Zustande frei von Beimengungen nicht elektrolytisch leiten, also ein großer Teil der organischen Körper, überhaupt die Verbindungen ohne ausgesprochenen Salzcharakter. Experimentell ist das Gebiet noch wenig bearbeitet.

Für die Einteilung in gut- und schlechtleitende Oxyde scheint die Bemerkung von J. Sohlmann[2]) sehr wichtig, daß die schlechtleitenden Oxyde basischen, die gutleitenden mehr oder minder säurebildenden Charakter haben. Man kann noch folgende Sätze hinzufügen: 1. Die paramagnetischen Verbindungen leiten besser als die diamagnetischen. 2. Als Erweiterung eines von Beijerinck aufgestellten Satzes: Von verschiedenen Modifikationen ist stets die bei höherer Temperatur besser leitend. Eine Ausnahme dieses Satzes ist mir

1) E. Bollé, Inaug.-Diss. Berlin 1900.

2) J. Sohlmann, Elektrotechn. Ztschr. **21**, 675, 1900.

nicht bekannt. Er scheint mir mit der Tatsache in Verbindung zu stehen, daß für die bei höherer Temperatur stabile Modifikation das Absorptionsspektrum nach größeren Wellen hin verschoben ist. — Inwieweit bei hohen Temperaturen und in der Nähe des Schmelzpunktes bei den Sulfiden neben der Elektronenleitung auch elektrolytische Leitung auftritt, die die erstere mit steigender Temperatur dann immer weiter zurückdrängt, dürfte von der Affinität der Säure und Base abhängen. Einige Versuche darüber sind von R. v. Haßlinger (Wiener Sitzber. **115** [2a], 1521, 1906] angestellt, scheinen mir aber noch nicht ganz einwandfrei.

Metalle.

Der Widerstand der chemisch als Metalle bezeichneten Elemente — das sind Elemente, die mit der elektrisch negativen Hydroxylgruppe vereinigt Basen bilden, und die bei der Elektrolyse als einzelne Atome (nicht in einer Atomgruppe) zur Kathode wandern, — nimmt mit steigender Temperatur (für die meisten von etwa -240^0 an) zu. Bei Temperaturen t über -180^0 läßt sich der Widerstand w der Metalle angenähert durch eine Funktion von der Form $w = w_0(1 + \alpha t \pm \beta t^2)$ darstellen, wobei α positiv ist und zwischen 0,0045 und 0,002 liegt, während β sowohl über wie unter 0^0 positiv oder negativ sein kann und zwischen $+0{,}000009$ und $-0{,}000009$ liegt.

Die Forschungen der letzten Jahre haben unsere Kenntnisse so wesentlich erweitert, daß versucht werden soll, die oben dargelegten Anschauungen auf Grund des vorliegenden Materials zu prüfen.

Noch bis vor kurzer Zeit (vgl. die zusammenfassende Darstellung im Handbuch der Physik, her. v. A. Winkelmann, Elektr. Leitfähigkeit v. L. Grätz, S. 358, 1906) wurde auf Grund zahlreicher Messungen angenommen, daß der Widerstand ganz reiner Metalle sich dem Wert Null beim Nullpunkt der absoluten Temperatur nähere. Einige dieser Ansicht widersprechende Beobachtungen konnten zum Teil mit Sicherheit[1]), zum Teil hypothetisch[2]) durch Einfluß von Beimengungen erklärt werden. (Vgl. auch später Abschnitt Legierungen.) Die Hauptstütze dieser Anschauung bildeten die Messungen von Dewar und Fleming[3]), die sich bis zu Temperaturen von etwa -200^0 bis -220^0 erstreckten. Jedoch waren diese niederen Temperaturen mit dem Platinthermometer

1) J. Dewar und J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **40**, 303, 1895.
2) E. P. Harrison, Nature **66**, 343, 1902.
3) J. Dewar und J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36**, 271, 1893.

gemessen worden. Chappuis und Harker[1]) verglichen den Platinwiderstand mit dem Stickstoffthermometer, L. Holborn[2]) bis -190^0 mit dem Wasserstoffthermometer, und die Resultate beider Messungsreihen zeigten, daß bei den niedrigen Temperaturen eine Extrapolation der zwischen hohen Temperaturen und -100^0 geltenden Formel nicht erlaubt ist. Als dann J. Dewar[3]) den Siedepunkt des Wasserstoffs einmal mit dem Wasserstoffthermometer und dann mit dem Platinthermometer maß, fand er mit letzterem die Temperatur um 14^0 höher. Hierdurch war gezeigt, daß der Widerstand des Platins bei tiefen Temperaturen weit langsamer abnimmt, als einem nahezu geradlinigen Verlauf der Kurve entsprechen würde, daß also sein Widerstand nicht gegen Null konvergiert. Damit fiel aber auch die Schlußfolgerung, daß die Widerstandskurve der früher von Dewar und Fleming mit Platinthermometer gemessenen Metalle sich Null nähere. Dewar[4]) hat dies dann direkt zeigen können; er fand, daß bei dem Siedepunkt des Wasserstoffs ($-252{,}3$) der Widerstand des Eisens nur $^1/_8$ von dem bei 0^0 ist, während derselbe, wenn er mit $T=0$ Null würde, gleich $^1/_{14}$ sein sollte. Auch für Kupfer, Silber, Gold zeigt sich eine starke Verringerung des Temperaturkoeffizienten. Die früher einmal von Lord Kelvin ausgesprochene Ansicht, daß bei sehr niedrigen Temperaturen die Leitfähigkeit der Metalle ein Maximum erreicht und schließlich bis auf Null fällt, der Widerstand also unendlich wird, ist dadurch wahrscheinlicher geworden. Auch Kamerlingh Onnes[5]) hat sich dieser Anschauung angeschlossen, und im Kryogenetischen Laboratorium von Leiden hat B. Meilink[6]) seit 1901 sehr sorgfältige Messungen des Widerstandes von Platin bei niedrigen Temperaturen ausgeführt und dann Kamerlingh Onnes und J. Clay[6]) von Platin und Gold. Beistehend sind diese Messungen durch Kurven dargestellt; die gestrichelten Linien geben an, wie der Verlauf der Kurve wäre, wenn die oberhalb von -200^0 geltende Funktion $(1+\alpha t \pm \beta t^2)$ unverändert auch bei den tieferen Temperaturen gelten würde. Man

---

1) P. Chappuis und J. A. Harker, Trav. et Mém. Bur. intern. **12**, 1, 1900.

2) L. Holborn, Ann. d. Phys. **6**, 242, 1901.

3) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**, 360, 1901.

4) J. Dewar, Chem. News **84**, 49, 1901.

5) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Labor. Leiden Suppl. 9, 1904.

6) B. Meilink, Comm. Phys. Labor. Leiden No. 93 und Amsterdam Akad. 1904, S. 212 u. H. Kamerlingh Onnes und J. Clay, Comm. Phys. Labor. Leiden No. 95, Amsterdam Akad. 1906, S. 349.

sieht, die Kurven nehmen die gleiche Form an wie die Kurve für Pyrit bei den leicht erreichbaren Temperaturen von -60^0 bis $+150^0$. Nach den früheren Darlegungen wäre es möglich, hieraus

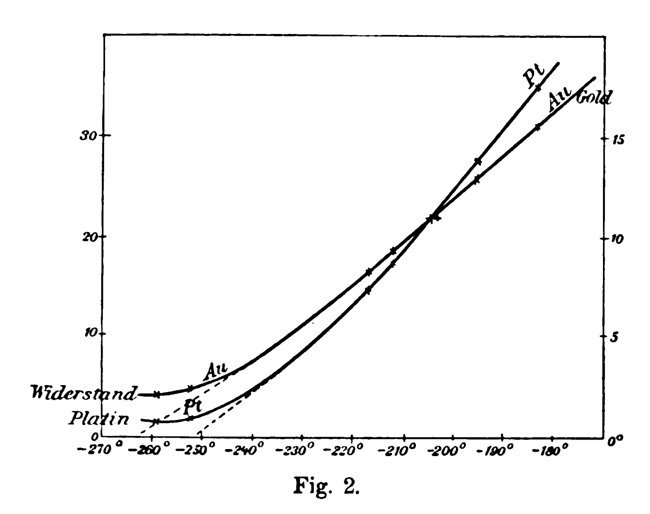


Fig. 2.

die der Dissoziationswärme der Elektronen proportionale Größe q für Gold und Platin zu berechnen, aus der Formel

$$w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{-\frac{q \cdot t}{T \cdot 273}}.$$

Man bedient sich des Punktes $(t = t_0)$ für den $\frac{d w}{d t} = 0$, für diesen gilt $q = \frac{\alpha + 2\beta t}{1 + \alpha t_0 + \beta t_0^2} T_0^2$. Hier ist dann zunächst zu beachten, daß man auf den wahren Widerstand reduzieren, also den linearen Ausdehnungskoeffizienten δ berücksichtigen muß, daß ferner durch die Temperatur infolge der Dichteänderung die Zahl N_0 der freien Elektronen auf ein größeres Volumen verteilt wird. Man erhält zunächst $w_t = w_0 (1 - \delta t)$, ferner da $N_t = N_0 (1 - 3\delta t)$, so ist $w_t = w_0 (1 + 2\delta t)$. Bezeichnen wir mit α' und β' die wahren Koeffizienten der Temperaturänderung des Widerstandes, so gilt w_t (der direkt gemessene Widerstand)

$$= w_0 (1 + \alpha' t + \beta' t^2)(1 + 2\delta t)$$

oder
$$w_t = w^0 [1 + t(\alpha' + 2\delta) + t^2 (\beta' + 2\delta \alpha')].$$

Will man also aus den scheinbaren von den Autoren meist angegebenen Koeffizienten α und β die wahren α' und β' berechnen, so muß man von α den Wert 2δ und von β' den Wert $2\delta\alpha$ (oder $2\delta\alpha'$, was dasselbe) abziehen. In dieser Weise kann man q leicht berechnen, wenn

man genügend Punkte in diesem Intervall der Widerstandskurve kennt, um daraus α und β für das betreffende Intervall zu ermitteln. Liegt $\frac{dw}{dt} = 0$ über -200^0, so ist dies nicht einmal nötig, weil für alle Metalle α und β bei gleichen Temperaturen nicht sehr verschieden voneinander sind. Anders ist das bei Temperaturen unter -200^0, hier kennen wir für keine Substanz den Verlauf der Widerstandskurve genau; doch weisen sowohl die Elektronentheorien, die bei niederer Temperatur die Weglänge jedenfalls als konstant annehmen müssen und die Leitfähigkeit der Wurzel aus T umgekehrt proportional finden, wie auch die Beobachtungen darauf hin, daß z. B. bei Platin die zwischen 0 und -180^0 geltenden Werte von α und β bei tieferen Temperaturen wesentlich kleiner sein müssen. Wir dürfen für Platin die Werte von α und β in erster Annäherung der Goldkurve, für die $\frac{dw}{dt} = 0$ jedenfalls noch tiefer und der Einfluß von q auch bei -250^0 noch viel kleiner ist, entnehmen. Danach berechnet sich α etwa $= 0{,}00369$ und $q = 14$. Für Gold und wahrscheinlich nach der einen Beobachtung von Dewar auch für Silber und Kupfer liegen die Punkte $\frac{dw}{dt} = 0$ unterhalb der heute erreichbaren Temperaturen, q ist vermutlich kleiner als 10. Für mehrere Metalle, wie Eisen, Wismut, Antimon, Arsen, ist es noch nicht sicher, ob bei absoluter Reinheit der Umkehrpunkt $\frac{dw}{dt} = 0$ wirklich bei erreichbaren Temperaturen über -240^0 liegt, wie es den Anschein hat. Für verschiedene Eisensorten erhält man bekanntlich sehr verschiedene Widerstandskurven; doch zeigt auch die Widerstandskurve des reinsten von Dewar und Fleming[1]) gemessenen Eisens eine derartige Krümmung zwischen -180^0 und -220^0, daß die Beobachtung von E. P. Harrison[2]), wonach der Widerstand von Eisen bei -253^0 bereits größer als bei -200^0 ist, nicht lediglich durch Unreinheit des Materials erklärt werden kann. Für q des jetzt als reinst erhältlichen Eisens wird wohl 30—40 anzunehmen sein. Die anderen auf nicht reines Material bezüglichen Beobachtungen sollen unter „Legierungen“ besprochen werden.

Für die Elektronentheorie sehr wichtig sind auch die über große Temperaturintervalle von -180^0 aufwärts sich erstreckenden Wider-

1) loc. cit.
2) loc. cit.

standsmessungen. Alle Theorien geben, wie E. Riecke[1]) dargelegt hat, übereinstimmend für die galvanische Leitfähigkeit den Ausdruck

$$\sigma = \frac{1}{y} \cdot \frac{e^2}{c^2 \cdot T} \sum \cdot \frac{Nlu}{\alpha}.$$

Hierbei ist y bei J. J. Thomson und Drude $= 4$, bei Lorentz $= 2$, Riecke selbst läßt den Zahlenfaktor unbestimmt. Da aber bei allen $\frac{1}{2} m u^2 = \alpha T$ gesetzt wird, so kann die Formel auch

$$\sigma = \frac{e^2}{y} \cdot \sum \sqrt{\frac{2}{\alpha \cdot m}} \frac{N \cdot l}{c^2 \sqrt{T}}$$

geschrieben werden. Der Widerstand müßte also der $\sqrt{T}$ direkt proportional sein.[2]) Dies findet bekanntlich nicht statt. Hierüber sind für große Temperaturintervalle von 0^0 bis 860^0 zuerst Messungen von Benoit[3]) angestellt, für viele Elemente die einzigen bisher vorliegenden. In den Temperaturkoeffizienten sind die Dimensionsänderungen durch Erwärmung schon berücksichtigt. Für elektronentheoretische Beziehungen ist daher nur noch die Änderung von N durch die Volumdilatation $3\,\delta$ zu korrigieren, also im Temperaturkoeffizienten von α der Wert $3\,\delta$, von β der Wert $3\,\delta\alpha$ zu subtrahieren (vgl. oben S. 179).

Vergleichen wir die Messungen von Benoit z. B. bei Platin mit den später von Chappuis und Harker und Holborn vorgenommenen, so ist die Übereinstimmung keine sehr gute, wie folgende Tabelle ergibt. Damals waren ganz reine Metalle schwer erhältlich, die Temperaturmessungen weniger ausgearbeitet. Man wird also aus den Zahlen von Benoit nicht zu weitgehende Schlüsse ziehen dürfen.

	Benoit	Chappuis	Holborn
α	0,002454	0,003922	0,003945
$-\beta$	$0{,}0_6\,594$	$0{,}0_6\,585$	$0{,}0_6\,585$

Man kann aus dem gesammten bis jetzt für höhere Temperaturen vorliegenden Material nur entnehmen, daß für die meisten Metalle α zwischen 0,0036 und 0,0046 liegt, und daß dieses α mit steigender

1) E. Riecke, Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 36, 1906.

2) Analog sollte die Wärmeleitfähigkeit k oder $\sqrt{T}$ direkt proportional sein, was ebensowenig erfüllt ist, nur der Quotient $\frac{k}{\sigma}$, bei dem l und N wegfällt, ist wirklich T, wie die Theorie fordert, in erster Annäherung direkt proportional.

3) Benoit, C. R. 76, 342, 1873.

Temperatur zunimmt, mit Ausnahme der Metalle der Platingruppe, Platin, Palladium, Osmium. Bei den Metallen der Platingruppe nimmt der Temperaturkoeffizient α mit sinkender Temperatur zu, mit steigender Temperatur ab. Eine isolierte Stellung nimmt Tantal ein, das einzige Metall, das auf ein sehr großes Temperaturintervall, -190^0 bis 1750^0 C., untersucht wurde. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. E. v. Pirani ist der Gang des Temperaturkoeffizienten folgender:

t	α	
-190^0 bis 0^0	0,0032	α ist demnach kleiner
$+20^0$ „ 100^0	0,0029	als bei den meisten
$+20^0$ „ 380^0	0,0026	Metallen.
$+20^0$ „ 1750^0	0,0025	

Stets jedoch ist der Temperaturkoeffizient größer als $\sqrt{T}$ entspricht, also größer als die Elektronentheorie verlangt. Man muß annehmen, daß entweder auch bei Metallen N noch von der Temperatur abhängt, aber in dem Sinn, daß mit steigender Temperatur die Elektronenzahl abnimmt, oder daß die freie Weglänge der Elektronen von der Temperatur abhängt, etwa in der Weise, daß $l = \frac{l_0}{1 + f(T)}$, worin $f(T)$ eine Funktion etwa von der Form $Ae^{-cT} \cdot T^{0,5+b}$ ist.

Die Versuche von P. Lenard über die Abhängigkeit der Absorption der Kathodenstrahlen in Gasen von der Geschwindigkeit der Elektronen würden auf eine Änderung der Weglänge gerade in umgekehrtem Sinne schließen lassen, falls es nur auf die Geschwindigkeit der Elektronen allein ankäme; aber es ist nicht bekannt, wie bei geringen Geschwindigkeiten, die in den Metallen für die Elektronen in Betracht kommen, und wie im festen Zustand Temperaturänderung der Moleküle wirkt. Versuche über die Abhängigkeit der Absorption von Lenardstrahlen von der Temperatur des Aluminiumfensters würden darüber Aufschluß geben. Die erstere Annahme, daß bei niedriger Temperatur die Elektronenzahl der Metalle größer ist, könnte mit der Tatsache der Valenzänderung (Bildung höherwertiger Verbindungen meist bei niedriger Temperatur und Molekülzerfall der Gase bei hoher Temperatur) in Zusammenhang gebracht werden. Man müßte dann ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten im Metall (etwa dem Fall BaO, BaO_2 und O_2 als Gas entsprechend) und den freien Elektronen annehmen. Daß ein solches Gleichgewicht möglich wäre dafür spricht, daß bei Übergang einer Modifikation in die andere bei Metallen das Leitungsvermögen sich kontinuierlich ändert, und die

Kurve nur eine Richtungsänderung erfährt.[1]) Dies geht aus den Beobachtungen von Le Chatelier, C. G. Knott, W. Kohlrausch und namentlich den neueren Messungen von E. P. Harrison[2]) hervor. Letzterer zeigte, daß sowohl bei Eisen bei 800° wie bei Nickel bei 350° die Kurve des Widerstandes keinen Sprung zeigt und ihre Richtung nur allmählich ändert. Allerdings glaubte früher Le Chatelier[3]), daß die Richtungsänderung eine plötzliche sei. Gegen die Annahme von der Änderung der Elektronenzahl spricht anderseits wieder, daß auch bei den Oxyden und Sulfiden nach Abdissoziation der meisten Elektronen (z. B. Bleiglanz, Pyrit über 0° etc.) ein Temperaturkoeffizient dem Sinn und der Größe nach gleich dem der Metalle existiert. Bei diesen Substanzen bedingt aber eine Umwandlung in eine andere Modifikation, wie mit Sicherheit festgestellt wurde, eine sprunghafte anomal große Änderung des Widerstandes.[4])

Da die Elektronentheorien eine wesentliche Änderung der Weglänge mit der Temperatur bisher ausschließen, läßt sich schwer übersehen, inwieweit andere Erscheinungen, wie thermoelektrische Kräfte, Peltierwärme etc., uns Aufschluß über die Richtigkeit der einen oder andern Annahme bringen können. Vielleicht können auch die Hypothesen von W. Williams[5]) mit Erfolg verwendet werden.[6])

Halbmetalle und Metalloide.

Wenn die zugrunde gelegte Anschauung, daß in festen Körpern im wesentlichen nur negative Elektronen frei vorkommen können, richtig ist, so müssen alle elektropositiven Elemente gute, alle elektronegativen schlechte Leiter sein. Denn die elektropositiven Elemente haben, wie ihre Ionendissoziation und der Vorgang bei der Elektrolyse zeigt, die Fähigkeit, sich positiv zu laden, d. h. negative Elektronen frei zu lassen, und das bedingt im festen und flüssigen

1) Die Dilatationskorrektion kann hier vernachlässigt werden.

2) Harrison, Phil. Mag. (6) **8**, 192, 1902.

3) Le Chatelier, Journ. de phys. **10**, 369, 1891.

4) Vgl. O. Reichenheim, loc. cit. S. 44.

5) W. Williams, Phil. Mag. (6) **3**, 515, 1902.

6) R. v. Haßlinger (loc. cit.) glaubt, daß Metalle elektrolytisch leiten können, weil die „Lösungen“ von *Na* in flüssigem NH_3 elektrolytisch leiten. In Übereinstimmung mit den optischen Eigenschaften dieser „Lösungen“ scheint mir dies nur zu beweisen, daß hier eine, wie aus den Versuchen von Ruff folgt, nicht sehr stabile Verbindung vorliegt, die auch schon von Joannis und von Güntz kristallisiert dargestellt worden ist.

Zustand metallische Leitung. Dagegen müssen elektronegative Elemente mehr oder minder Isolatoren sein, weil sie die Fähigkeit haben, negative Elektronen zu binden. Gäbe es freie positive Elektronen, die leicht abdissoziieren, so ließe sich nicht einsehen, warum Elemente, die sich bei der Elektrolyse mit negativer Elektrizität laden, positive Ladungen nicht frei geben können; sie müßten nach der dualistischen Auffassung leiten, während in Wirklichkeit diese Elemente, wie Schwefel, flüssiger Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom etc., absolute Isolatoren sind. Die Versuche über Gasentladungen haben bekanntlich auch gezeigt, daß negative Elektronen weit leichter frei werden als positive.

Zu beachten ist, daß bei der Ionisierung bezw. der elektrolytischen Leitung die Fähigkeit, negative Elektronen frei zu lassen, d. h. Kationen zu bilden, nur relativ gemessen wird. Man kann daraus nur folgern, daß für das eine Element die Dissoziationswärme q' geringer ist als für das andere, aber nicht, daß sie für irgendeines unendlich groß ist. Doch scheint bei den Elementen eine scharfe Scheidung zu bestehen, entweder ist q' kleiner als 500, wie bei allen Metallen und den metallischen Modifikationen von Kohle etc., oder größer als 4000. Elektronegative Elemente, wie Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium, kommen in zwei Typen, als Isolatoren und als metallische Modifikation, vor. [1]) Die von Haßlinger geäußerte Ansicht, daß die metallisch leitende Modifikation bei höherer Temperatur stabil ist, stimmt mit dem oben Seite 176 für Oxyde und Sulfide aufgestellten Satz.

Selen usw. besitzen meist eine größere Dissoziationswärme, also schlechtere Leitfähigkeit als die elektropositiven Metalle. Über die Leitfähigkeit von Selen und Tellur liegen zahlreiche Untersuchungen vor, aber diese lassen sich für die hier aufgestellte Hypothese nicht verwerten, weil Temperaturerhöhung, Belichtung, Umwandlungen und Veränderungen hervorrufen, die mit der Elektronentheorie z. T. gar nicht zusammenhängen. [2])

---

1) Das gleiche gilt vermutlich vom elektropositiven Wasserstoff. Dieser kann auch in Verbindungen, in den von Moissan entdeckten Alkalihydrüren, elektronegativ sein, da diese die Elektrizität nicht leiten und das Metall jedenfalls der elektropositive Bestandteil ist. Wären sie Legierungen zweier elektropositiver Elemente, dann müßten sie leiten.

2) In halbflüssigen oder flüssigen Elementen, wie Schwefel, über 90° könnte wegen der häufigen Verunreinigung durch Sulfide der Schwermetalle (Eisen etc.) leicht eine geringe elektrolytische Leitung oder Leitung durch Konvektion zustande kommen. Hierauf deutet die Beobachtung von R. v. Haßlinger, Wien. Anz. 1905, S. 318 und loc. cit. S. 1839, meiner Ansicht nach auch manche der Beobachtungen von J. Meyer (Thèse Nancy 1900). Die Beobachtung von Haßlinger, daß im Schwefel gelöstes Natriumsulfid zwar

Für Selen hat O. Weigel[1]) sehr wahrscheinlich gemacht, daß durch Licht eine chemische Wirkung, nämlich die Oxydation des Selens durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd zu besser leitender Selensäure bewirkt wird. Nur durch Messungen an stabilen metallischen Modifikationen, die chemisch nicht leicht angreifbar, wie Graphit, metallisches Arsen, Silicium, Titan etc., läßt sich die Formel (S. 167) prüfen. Kohle, Bleistifte, auch Glühlampenfäden sind viel untersucht; aber ihre Widerstandskurve kann kein ganz klares Bild ihres elektrischen Verhaltens geben, weil der Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Körnern dieser nicht homogenen Massen von Druck, Temperatur und Kohärerwirkungen abhängt. Indessen scheint an der ziemlich kohärenten Glühlampenkohle der theoretisch zu erwartende Umkehrpunkt der Widerstandskurve tatsächlich vorhanden zu sein. R. v. Haßlinger gibt in seiner neuesten Untersuchung (Wien. Sitzber. **115** (II a), 1527, 1906) an, daß der Widerstand eines Glühlampenfadens zwischen Weißglut und sehr heller Weißglut (also etwa 1800° C) wieder zunimmt. Eingehende Messungen an anderem Material liegen nur für Graphit vor. Muraoka[2]) fand an einem Graphitkristall aus Sibirien (die Richtung ist nicht angegeben), daß der Widerstand eines cm^3 in $\Omega = 0{,}00122\ (1 - 0{,}000739\ t + 0{,}000000273\ t^2)$ zwischen 0° und 300° beträgt. O. Reichenheim hat den Widerstand des Graphits von Ceylon (⊥ Achse) von —185 bis +191 verfolgt. Seine Messungen lassen sich gut durch folgende Formel darstellen: der Widerstand von 1 cm^3 in $\Omega = 0{,}00295\ (1 + 0{,}00278\ t - 0{,}00000865\ t^2)$

$$e^{-350 \frac{t}{(t+273)\cdot 273}}.$$

elektrolytisch leitet, aber keine Polarisation hervorruft, ist durch die von Haßlinger beobachtete Verbrennung des *Na* an der Kathode zu erklären; ein Reststrom kommt dabei nicht in Betracht, es ist eine Vernichtung der Produkte der Elektrolyse an den Elektroden selbst. Bei den Schwermetallsulfiden dürfte diese langsamer erfolgen und daher eine Polarisation wohl auftreten können. Deshalb möchte ich auch die früheren Messungen von Foussereau an Schwefel (Ann. chim. (6) **5**, 317, 1885), die zu der hier dargelegten Hypothese sonst gut passen würden, nicht verwerten, da sich nicht angeben läßt, ob der Schwefel ganz rein war.

Jod, das sich vollkommen reinigen läßt, hat R. v. Haßlinger (Wien. Ber. **115**, 1521, 1906) untersucht; er findet, daß kein Polarisationsstrom auftritt, wie zu erwarten war.

Einzelne der von einigen Autoren beschriebenen Erscheinungen erklären sich dadurch, daß die schlechte Wärmeleitfähigkeit bewirkt, daß erst nach längerer Zeit im Innern eine bestimmte Temperatur herrscht.

1) O. Weigel, N. Jahrb. f. Min. Beilbd. **21**, 395, 1905.

2) Vgl. loc. cit.

t	absol.	
	w (beob.)	w (berechn.)
−185	0,00428	0,00428
− 66	0,00335	0,00342
0	0,00295	—
21	0,00283	0,00283
61	0,00265	0,00265
89	0,00254	0,00255
105	0,00250	0,00252
147	0,00238	0,00239
181	0,00225	0,00225
191	0,00220	0,00220

Doch ist die Krümmung der ganzen Kurve in dem untersuchten Bereich nur schwach, und daher auch die Bestimmung der α, β und q mit großen Unsicherheiten (bis zu 50 Proz.) behaftet. Erst ausgedehntere Messungen bis 1000° könnten die Konstanten exakter definieren. Dies ist recht schwierig, denn der Widerstand des Graphits in schönen homogenen Kristallen ist klein, etwa gleich dem von Neusilber, die Stäbe aus dem weichen Material vertragen keine starke Pressung und lassen sich schwer in geeigneten Dimensionen herstellen. Kohle scheint nach den Messungen von H. Morris-Airey und C. D. Spencer[1]) einen ähnlichen Gang bei tiefer Temperatur zu zeigen. Leichter wären wohl Messungen an Silicium etc.; doch liegt hier nur eine Angabe von Le Roy[2]) vor, die sich auf gepreßtes Siliciumpulver mit sehr variablem Widerstand bezieht.

Vorläufige Messungen, die Herr Schilling und der Verfasser an massiven von E. de Haën (Seelze bei Hannover) bezogenem metallischem Silicium, Titan, Zirkon anstellten, zeigten, daß der Widerstand klein, von der Größenordnung des Graphits, ist und mit steigendem Atomgewicht abnimmt.

Wir müssen hier auch den von der Elektronentheorie geforderten Zusammenhang zwischen Elektrizitäts- und Wärmeleitung, das Gesetz von Wiedemann und Franz besprechen, da vielfach angenommen wird, daß die Abweichungen von diesem Gesetz sich nur durch die Annahme positiver an der Elektrizitätsleitung im selben Maß wie die negativen Elektronen mitbeteiligter Elektronen erklären lassen. Stellt man in einer Tabelle Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung metallisch

1) H. Morris-Airey u. C. D. Spencer, Mem. Manch. Soc. **49**, 1905.
2) F. Le Roy, C. R. **126**, 244, 1898.

leitender Substanzen zusammen, so findet man, daß die Unterschiede gegen das Wiedemann-Franzsche Gesetz um so größer werden [und zwar in dem Sinne, daß die Wärmeleitung zu groß ist], je schlechter die Elektrizitätsleitung wird. Hier seien nur ganz wenige Daten bei 18 °C gegeben:[1])

Substanz	Elektrische Leitfäh. $\sigma \cdot 10^4$	Quotient $\frac{\lambda}{\sigma} \cdot 10^{-8}$
Aluminium	3,16	636
Kupfer	5,55	671
Silber	6,14	686
Kadmium	1,32	706
Platin	0,92	753
Eisen	0,833	802
Wismut	0,084	964
Bleisulfid	0,006	1100
Graphit	0,0032	15000
Eisenglanz	0,000020	10^6
Kupferoxyd	$1{,}10^{-12}$	10^{13}
Quarz	$< 1{,}10^{-15}$	10^{16}

Die Erklärung hierfür scheint mir sehr naheliegend, doch ist sie, soweit mir bekannt, merkwürdigerweise nirgends erwähnt. Wir wissen, daß feste, flüssige, gasförmige Isolatoren die Wärme leiten, und dies geschieht durch die ponderable Materie, durch die elektrisch neutralen oder geladenen Moleküle oder Atome. Man muß also von der gesamten Wärmeleitung eines Körpers den durch die Moleküle verursachten Teil abziehen, um die durch Elektronen fortgeleitete Wärme zu erhalten. Nur auf die durch Elektronen geleitete Wärme bezieht sich das Gesetz von Wiedemann und Franz. Die abzuziehende Größe ist uns durch das Wärmeleitungsvermögen der festen Isolatoren gegeben; sie könnte zwischen 0,0007 (Schwefel, organ. Substanzen) und 0,13 $\left[\frac{\text{cal}}{\text{cm sec grad}}\right]$ (Chlornatrium, Chlorkalium) liegen. Inwieweit dieselbe auf kinetischer Energie der Moleküle (Schwingungen, F. Richarz[2])) oder auf Strahlung beruht, und wie genau diese neue Form des Gesetzes von Wiedemann und

1) Nach Messungen von Jäger u. Dieselhorst, Cellier, Lees, Horton, Exner, Reichenheim u. Koenigsberger.

2) F. Richarz, Wied. Ann. 48, 708, 1893 u. Sitzber. nat. Ges. Marburg. Dez. 1906.

Franz gilt, ist a. a. O.[1]) besprochen worden. Durch obige Annahme erklärt sich auch, warum in Kristallen das Verhältnis von Elektrizitätsleitung zu Wärmeleitung für verschiedene Richtung nicht dasselbe ist. Hr. F. M. Jäger (Arch. sc. phys. Genève (4) 22, 240, 1906) fand, daß es für Wismut angenähert, für Eisenglanz dagegen nicht konstant ist. Bei Wismut ist die abzuziehende Größe eben noch klein, bei Eisenglanz dagegen erfolgt die Wärmeleitung fast nur durch die Moleküle.

Verbindungen von Metallen untereinander (Legierungen) und von Metalloiden untereinander.

Wesentlich komplizierter als die bisher besprochenen Substanzen verhalten sich die Metallegierungen. Doch scheint mir, daß auch hier die Elektronentheorien Aufschluß geben können, wenn ein Teil der Anschauungen von C. Liebenow[2]) und von Rayleigh[3]) elektronentheoretisch verwertet werden. Hier möchte ich nur kurz die Einteilung von Liebenow angeben. Nach Liebenow muß man 3 Fälle von Legierungen unterscheiden:

1. Legierungen von Metallen, die eine Leitfähigkeit proportional den Volumprozenten und einen normalen Temperaturkoeffizienten besitzen. Es sind das Metalle, die in der Thermoreihe nicht weit voneinander entfernt stehen, und die keine chemische Verbindung miteinander eingehen.

2. Legierungen von Metallen, die geringeres Leitvermögen und kleineren Temperaturkoeffizienten besitzen, als sich aus dem Mischungsverhältnis berechnet.

Liebenow konnte z. B. den Widerstand von Goldsilberlegierungen aus seiner Theorie mit 3 willkürlichen Konstanten berechnen und erhielt Werte, die sehr gut mit den Beobachtungen übereinstimmen.

3. Legierungen von Metallen A mit Metallen B. Diese zeigen, wenn B in erheblicher Menge vorhanden, selbst bei Spuren von A ein Leitvermögen, das viel geringer ist als den Volumprozenten entspricht.

Das beruht, wie Liebenow zeigte, auf der Bildung einer Metallverbindung von A und B (z. B. $CuZn$). Derartige Metallverbindungen haben aber, hier kann die in dieser Arbeit eingeführte Hypo-

1) Phys. Ztschr. 8, 237, 1907.

2) C. Liebenow, Zt. f. Elektrochemie. 4, 201, 1897 u. „Elektrischer Widerstand der Metalle". Halle 1898. Knapp.

3) Lord Rayleigh, Scientific Papers 4, 232.

these verwertet werden, wie alle Verbindungen eine viel größere Dissoziationswärme als die Elemente, aus denen sie bestehen. Daher ist ihre Elektronenzahl und Leitfähigkeit wesentlich kleiner als bei den reinen Metallen, und das allein bedingt schon einen wesentlich höheren Widerstand. Außerdem könnten deshalb nach den Elektronentheorien große thermoelektrische Kräfte auftreten; doch haben die Messungen von Hagen und Rubens gezeigt, daß die für rasche Schwingungen aus dem Reflexionsvermögen berechnete Leitfähigkeit mit der beobachteten gut übereinstimmt. Das spricht gegen den Einfluß von Peltier- und Thermoeffekt. Ebenso scheinen mir die zahlreichen sorgfältigen Messungen von F. A. Schulze über das Verhältnis von Elektrizitäts- zu Wärmeleitung bei Legierungen eine Erklärung des Widerstandes durch Thermokräfte auszuschließen.

Die reine Verbindung eines Metalls A mit B müßte nach unserer Auffassung einen Gang des Temperaturkoeffizienten besitzen, wie er etwa dem Pyrit zukommt, während das Gemenge von Verbindung mit Überschuß des reinen Metalles wieder nach der Theorie von Liebenow zu berechnen wäre, wobei ganz vom Einfluß etwaiger Thermokräfte abzusehen ist.

Da aber zurzeit Beobachtungen über die elektrischen Eigenschaften gut definierter und kristallisierter[1]) Metallverbindungen, wie $CuSn$ etc., fehlen, soll hier von eingehender Behandlung abgesehen werden.

Die Legierungen oder Verbindungen der Metalloide, z. B. $S_2\,Cl_2$ etc. zeigen die äußerst geringe Leitfähigkeit der Elemente, aus denen sie bestehen. Genauere Messungen liegen noch nicht vor.

Salze, Säuren und Basen.

Die Leitfähigkeit fester Salze ist vielfach untersucht worden. Sowohl die absolute Größe wie die Abhängigkeit von der Temperatur wurden gemessen, aber die Hauptfrage, ob elektrolytische Leitung in ganz reinen wasserfreien Präparaten nachweisbar, hat, wie ich glaube, noch keine endgültige Beantwortung gefunden. Wir müssen zunächst zwei Fälle unterscheiden: 1. kristallisierte Substanzen und 2. Gläser oder amorphe Substanzen.

1. Kristallisierte Substanzen sind sowohl in ganzen Kristallen wie gepulvert und dann zu Stäben gepreßt, wie auch in kristallinischen Schmelzen untersucht worden. Die Literatur ist z. B. von R. Luther

1) Vgl. P. Groth, Chemische Kristallographie I. S. 49. 1906. Engelmann.

in Winkelmanns Handbuch der Physik, Leipzig 1905. 4, I, S. 445 ff. zusammengestellt. Die ältesten Versuche sind von Faraday unternommen, genaue quantitative Messungen von F. Braun, Foussereau, Poincaré, Graetz, Rosenthal, E. Wiedemann, W. Kohlrausch, Fritzsch u. a. Die Messungen an gepreßten Pulvern unterliegen den gleichen Einwänden wie bei den Metalloxyden, vgl. S. 160.

Ob Polarisation auftritt, ist meist nicht angegeben worden, weil von vornherein elektrolytische Leitung angenommen und daher Wechselstrom verwandt wurde. Wo elektromotorische Gegenkräfte beobachtet werden, zeigten sich diese häufig nicht konstant, sondern von der Stärke und Dauer des polarisierenden Stromes abhängig und waren viel größer, als sie bei flüssigen Elektrolyten beobachtet werden. Das Studium der Leitung in geschmolzenem Chlorzink durch H. Schultze[1]) bewies, daß freies Wasser und Salzsäure auch bei Temperaturen über 200° hartnäckig zurückgehalten werden und Spuren dieser Substanzen eigentümliche Erscheinungen bedingen. Daher wird es bei festen Körpern noch sehr viel schwerer sein, das Wasser vollständig zu entfernen. Wie aber O. Weigel[2]) an Kupfersulfür, Silbersulfid etc. nachwies, bedingen Spuren von adsorbiertem und eingeschlossenem Wasser Anomalien und scheinbare elektrolytische Leitung, die der ganz reinen trocknen Substanz fehlen.

So konnte auch Brown[3]) zeigen, daß sehr sorgfältig getrocknetes Ferrocyankupferkalium keinen Polarisationsstrom mehr aufweist. Ich möchte hier nur an Hand der Beobachtungen von W. Kohlrausch[4]) und O. Lehmann[5]) an festem kristallinischem Chlor- und Jodsilber erörtern, daß auch in diesen Fällen die elektrolytische Leitung nur durch sekundäre Vorgänge bedingt ist. Jodsilber schmilzt bei etwa 530°, erstarrt sehr fein kristallinisch in regulären Kristallen, die bis etwa 146° stabil sind, und unterhalb dieser Temperatur sich in die hexagonale Modifikation umwandeln. Die letztere leitet, wie W. Kohlrausch durch Messung am Umwandlungspunkt feststellte, die Elektrizität weit schlechter als die bei höherer Temperatur stabile Modifikation; das steht in Übereinstimmung mit der S. 176 angegebenen Regel. Das reguläre Jodsilber zeigt bei hoher Temperatur eine konstante Polarisation und eine Ausscheidung von Jod, die W. Kohlrausch dazu

1) H. Schultze, Zt. f. anorg. Chem. **20**, 333, 1899.
2) Vgl. S. 163.
3) Brown, Phil. Mag. (5) **33**, 82, 1891.
4) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 642, 1882.
5) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 1, 1885.

veranlassen mußten, die Leitung für primär elektrolytisch zu halten. Unter dem Erhitzungsmikroskop bei starker Vergrößerung konnte aber O. Lehmann wahrnehmen, daß das Jod und Silber ausgeschieden und dann Jod gelöst wird in einer farblosen Flüssigkeit, die sowohl in Hohlräumen im festen Jodsilber, wie an dessen Oberfläche vorhanden ist. Nur in dieser Flüssigkeit werden Jod und Silber ausgeschieden. Unter 200° erstarrt die Flüssigkeit und damit hören die elektrolytischen Erscheinungen auf. Die Flüssigkeit befindet sich aber, wie O. Lehmann sehen konnte, auch an den Polen, und daher ist es leicht erklärlich, daß eine konstante Polarisation zustande kommt. Da diese Flüssigkeit während der Elektrolyse im Jodsilber scheinbar allmählich zur Kathode wandert, indem sie an der einen Stelle Jodsilber löst, an der andern aber absetzt, so scheint mir eine andere Silberjodverbindung vom Schmelzpunkt ca. 200° (?) vorzuliegen, vielleicht ein Silbersubjodid oder Silberjodat, oder eine der Verbindungen Silbernitrat—Silberjodid, von denen drei dargestellt sind. Alle obige Beobachtungen scheinen mir darauf hinzuweisen, daß die elektrolytischen Erscheinungen in festen kristallisierten Salzen vermutlich sekundärer Natur sind.[1])

Es wäre nicht notwendig, daß diese sekundären Erscheinungen auch auf die Größe der Leitfähigkeit einen bedeutenden Einfluß haben, wenigstens solange diese in der festen Substanz nicht zu gering ist. Doch scheint das vielfach der Fall zu sein. Bei geringer Leitfähigkeit sind die Werte verschiedener Beobachter sehr verschieden.

	Graetz	Schultze
Chlorzink k . . . . fest, bei 230°	0,0002	0,000008

Aber auch bei größerer Leitfähigkeit, selbst in den geschmolzenen Salzen, differieren die Zahlen um das Zehnfache.

Die Beobachtungen von W. Kohlrausch an Chlorsilber lassen sich in guter Annäherung durch die für Elektronenleitung geltende Formel (vgl. S. 167) darstellen; doch kann man das gerade aus den oben angeführten Gründen auch nicht als sichern Beweis für die Elektronenleitung gelten lassen. Was für Elektronenleitung zu sprechen scheint, ist in erster Linie die Tatsache, daß zwischen den Sulfiden, den Salzen der Schwefelwasserstoffsäure, die, wie oben gezeigt, im

1) Vgl. auch die von H. Scholl bei Zimmertemperatur angestellte Untersuchung über „Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber“ (Ann. d. Phys. 16, 417, 1905).

festen Zustand nur metallische Leitung besitzen, und den Salzen anderer Säuren chemisch kein durchgreifender Unterschied besteht. Vielleicht findet bei kristallisierten Salzen mit der Annäherung an den Schmelzpunkt ein wenn auch rascher, so doch kontinuierlicher Übergang von der Elektronenleitung zur elektrolytischen Leitung statt. Nimmt man mit O. Lehmann einen Übergang des festen kristallisierten Zustandes zum flüssigen Aggregatzustand an, so müßte bei den fließenden Kristallen, die diesen Übergang zeigen und auch bei denen, die plastisch sind und keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, die Elektronenleitung allmählich in Ionenleitung übergehen.

Von festen kristallisierten Salzen in ganzen Kristallen ist der Widerstand von Steinsalz durch Braun[1]) und Curie[2]), Flußspat, Kalkspat, Schwerspat durch Curie[2]) bei Zimmertemperatur untersucht; Kalkspat neuerdings durch Röntgen.[3])

Auch die Silikatmineralien sind als Salze von bei gewöhnlicher Temperatur schwacher Säuren und Basen aufzufassen; von diesen ist Glimmer und Topas[2]) bei Zimmertemperatur gemessen. Doch sind die Werte nur für eine Temperatur bekannt; über die Art der Leitung und systematische Fehler der Messung (Einschlüsse etc.) ist nichts angegeben.

Eine Frage, die hier nur aufgeworfen werden kann, ist die nach der Stellung der Hydrate, wie Gips, Alaun etc.; diesen könnten Elektronenleitung und elektrolytische Leitung zukommen. Über die Größe des Widerstandes liegen von Curie und von Groß[4]) einige Messungen vor.

2. Salze usw. im amorphen Zustand. Verschieden von den bisher besprochenen festen Substanzen verhalten sich jedenfalls Salze im amorphen Zustand bei höherer Temperatur.

Bekanntlich leiten geschmolzene Salze elektrolytisch und bei Tem-

---

1) F. Braun, Wied. Ann. **21**, 868, 1887.

2) J. Curie, Ann. de chim. phys. (6) **17**, 385; **18**, 203, 1889 und O. N. Rood, Sill. Journ. (4) **14**, 161, 1902.

3) K. v. Röntgen, Sitzber. Münch. Akad. Mai 1907, hat die Leitung der Elektrizität in Kalkspat untersucht und das Vorhandensein einer nach Tausenden von Volt zählenden Polarisationsspannung an der Kathode festgestellt. Nach der hier dargelegten Auffassung wäre letzteres die aus der Dissoziationswärme sich ergebende elektromotorische Gegenkraft der negativen Elektronen, die infolge der angelegten hohen Spannung („selbständige Strömung" von J. Stark) frei geworden sind. Die Temperatur vermehrt das Leitvermögen sehr stark, für 2^{0} um etwa 11 Proz. ähnlich wie bei schlechtleitenden Oxyden.

4) Th. Groß, Berl. Akad. Ber. 1877, S. 500.

peraturen, die um mehr als 50° über dem Schmelzpunkt liegen, wird, wie aus zahlreichen Versuchen, die Lorenz (Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905) zusammengestellt hat, das Faradaysche Gesetz quantitativ erfüllt. Manchmal aber ist dies Gesetz nicht gültig, und wohl mit Recht wird als Ursache dafür Diffusion der Anodenprodukte und Bildung von Metallnebeln angesehen. Teilweise könnte aber auch in der Nähe des Schmelzpunktes (der kristallisierten Phase) Elektronenleitung vorhanden sein, die mit steigender Temperatur in der Flüssigkeit sehr rasch verschwindet und völliger Ionenleitung Platz macht. Andererseits hört wahrscheinlich beim Erstarren in der kristallisierten Phase die Ionenleitung größtenteils auf. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Flüssigkeit nicht in eine andere Phase übergeht, sondern durch Zunahme der innern Reibung allmählich ein sog. Glas entsteht, ohne daß irgendein Schmelzpunkt, durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme gekennzeichnet, auftritt. Hier wird ebenso wie für andere physikalische Eigenschaften auch für die Elektrizitätsleitung keine Diskontinuität vorhanden sein; diese Substanzen leiten daher hauptsächlich elektrolytisch.

Nur ein derartiges Beispiel ist untersucht, nämlich die Gemenge von Salzen schwacher Säuren (Na_2SiO_3 etc.) mit Oxyden, die Silikatgläser. Im allgemeinen treten Salze etc. wegen ihrer großen Kristallisationskraft überhaupt nicht als Gläser auf; um sie als Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung zu erhalten, ist es nötig, Gemenge anzuwenden. In neuester Zeit hat K. Bädeker (Ann. d. Phys. **22**, 757, 1907) Kupferjodür aus sehr dünner Kupferschicht hergestellt und untersucht. Ob diese Schichten als amorph oder kristallinisch aufzufassen sind, läßt sich nicht entscheiden. Die Versuche von Bädeker sprechen für gemischte Ionen- und Elektronenleitung; doch müßten bei so einer veränderlichen Substanz wie Kupferjodür, selbst Spuren von Wasser und von Sauerstoff ausgeschlossen werden.

Über Gläser reiner fester Säuren und Basen (nicht Gemenge) liegen gar keine Untersuchungen vor. Versuche zeigten mir, daß die Leitfähigkeit von Kalihydroxyd und amorpher Borsäure (das sog. Borsäureglas) sehr gering ist; einer Messung stellen die hygroskopischen Eigenschaften große Schwierigkeiten entgegen.

Über Silikatgläser liegt dagegen eine ausgedehnte Literatur vor. Daß Glas leitet, ist seit langem durch seine Verwendung in der Elektrostatik bekannt. Daß diese Leitfähigkeit sehr verschieden sein kann, von der Zusammensetzung abhängt und mit der Temperatur stets zunimmt, haben Buff, Beetz, Perry, Foussereau, Gray, Curie u. a.

untersucht[1]); Buff, Beetz und W. Thomson haben die elektrolytische Leitung nachgewiesen, aber erst die Untersuchungen von Warburg haben den Vorgang klargestellt. Der die Leitung im wesentlichen bedingende Elektrolyt ist Na_2SiO_3, aber auch die andern kieselsauren Salze scheinen etwas mitzuleiten; das Anion SiO_3 ist sehr schwer beweglich. Letzteres dürfte zum Teil auf dem großen Überschuß freier Kieselsäure beruhen.

Wie die Untersuchungen von Denizot[2]) und von Gray und Dobbie[3]) und E. Bollé[4]) zeigten, nimmt die Leitfähigkeit mit dem Alkaligehalt zu. Im allgemeinen liegen die Verhältnisse in diesen gemischten Elektrolyten, die mit Oxyden gemengt sind, denen wieder Elektronenleitung zukommt, sehr kompliziert. Man kann zunächst wohl nur sagen, daß die Alkalisilikate und die analogen Verbindungen von salzartigem Charakter elektrolytisch leiten, während der Überschuß an Oxyden bei niederer Temperatur nur eine äußerst schwache Elektronenleitung zeigt.

Zusammenfassung.

Das Gesamtergebnis der vorstehenden Betrachtungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Elektrizitätsleitung der Oxyde, Sulfide etc. (der Verbindungen ohne ausgesprochenen Salzcharakter) sowie der Metalle und Metalloide durch freie und im wesentlichen nur negative Elektronen erfolgt. Der Widerstand w ist darstellbar durch eine Formel[5])

$$w = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) e^{-q \frac{t}{(t+273)\, 273}}.$$

Dasselbe gilt vielleicht für die kristallisierten Salze. Bei diesen und vielleicht auch bei den Sulfiden wird mit steigender Temperatur und Annäherung an den Schmelzpunkt die Elektronenleitung allmählich durch elektrolytische verdrängt. Falls es freie positive Elektronen gibt, so müssen diese in den festen Körpern eine sehr große Dissoziationswärme besitzen, so daß sie praktisch für die Elektrizitätsleitung im Innern nicht in Betracht kommen. Die amorphen Salze, die als geschmolzene flüssige Salze von großer innerer Reibung aufzufassen sind, leiten dagegen hauptsächlich elektrolytisch durch Ionen.

1) Vgl. die ältere Literatur bei E. Warburg, Wied. Ann. **21**, 622, 1884.

2) A. Denizot, Dissert. Berlin 1897.

3) A. Gray u. J. Dobbie, Proc. Roy. Soc. **63**, 38, 1898.

4) E. Bollé, Diss. Berlin 1900.

5) Die Anwendung der obigen Formel auf thermoelektrische und optische Erscheinungen soll a. a. O. diskutiert werden.

(Eingegangen 28. März 1907.)

Bericht über die Anfangsglieder der Radiumzerfallsreihe

(Radium, Emanation, Radium *A*, *B* und *C*).

Von **Heinrich Willy Schmidt.**

Inhaltsübersicht: Literatur. — A. Historischer Teil: Entdeckung von Radium und die Eigenschaften des neuen Elements. — B. Charakteristik der Zerfallsprodukte *Ra* bis *RaC*: 1. Radium, 2. die Emanation, 3. die rasch zerfallenden Produkte, a) die Reihenfolge der Umwandlungen, b) die ausgesandten Strahlen, c) chemisches und physikalisches Verhalten von *RaB* und *RaC*, 4. Vorgang bei der Aktivierung. — C. Die Strahlen der Radiumzerfallsprodukte. — D. Die Wärmeentwicklung des Radiums. — E. Übersicht über die Eigenschaften der Radiumzerfallsprodukte.

Literatur.

1. P. Curie und Mme Curie, Sur une substance nouvelle radioactive dans la pechblende. C. R. **127**, 175, 1898.
2. P. Curie, Mme Curie et G. Bémont, Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende. C. R. **127**, 1215, 1898.
3. E. Demarçay, Sur le spectre d'une substance radioactive. C. R. **127**, 1218, 1898.
   Sur le spectre du radium. C. R. **129**, 716, 1899; **131**, 258, 1900.
4. Mme Curie, Sur le poids atomique du radium. C. R. **135**, 161, 1902.
5. F. Giesel, Einiges über das Verhalten des radioaktiven Baryts und über Polonium. Wied. Ann. **69**, 91, 1899.
6. P. Curie et Mme Curie, Sur la radioactivité provoquée par les rayons de Becquerel. C. R. **129**, 714, 1899.
7. P. Curie et J. Danne, Sur la disparition de la radioactivité induite par le radium sur les corps solides. C. R. **136**, 364, 1903.
8. E. Dorn, Über die von radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation. Abh. Naturf. Ges. Halle a. S. **22**, 1900.
9. E. Rutherford, A radio-active substance emitted from thorium compounds. Phil. Mag. (5) **49**, 1, 1900.
   Radioactivity produced in substances by the action of thorium compounds. Phil. Mag. (5) **49**, 165, 1900.
10. P. Curie et A. Laborde, Sur la chaleur dégagée spontanément par les sels de radium. C. R. **136**, 673, 1903.
11. E. Rutherford, The mass and velocity of the α-particles expelled from radium and actinium. Phil. Mag. (6) **12**, 348, 1906.
12. C. Runge und J. Precht, Die Stellung des Radiums im periodischen System nach seinem Spektrum. Phys. Zeitschr. **4**, 285, 1903.
13. W. Sutherland, The atomic weight of radium. Nature **69**, 606, 1904.

14. G. Rudorf, Über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Radiums. Zeitschr. f. Physik. Chem. **50**, 100, 1904.
15. F. Kohlrausch und F. Henning, Das Leitvermögen wäßriger Lösungen von Radiumbromid. Ann. d. Phys. (4) **20**, 96, 1906.
16. F. Rinne, Verwandtschaft von Bromradium und Brombaryum in kristallographischer Hinsicht. Zentralbl. f. Mineralogie, Geologie etc. 1903, 134. Jahrbuch d. Radioakt. und Elektron. **3**, 239, 1906.
17. E. Rutherford and F. Soddy, Condensation of the radioactive emanations. Phil. Mag. (6) **5**, 561, 1903.
18. W. Ramsay and F. Soddy, Further experiments on the production of helium from radium. Proc. Roy. Soc. **73**, 346, 1904, Phys. Zeitschr. **5**, 349, 1904.
19. W. Ramsay and J. N. Collie, The spectrum of the radium emanation. Proc. Roy. Soc. **73**, 470, 1904.
20. L. Bunzl, Über die Okklusion der Radiumemanation durch feste Körper. Wien. Ber. 115 (IIa) 21, 1906.
20a. E. Rutherford, Absorption of the radioactive emanations by charcoal. Nature **74**, 634, 1906.
21. P. Curie, Sur la constante de temps caractéristique de la disparition de la radioactivité induite par le radium dans une enceinte fermée. C. R. **135**, 857, 1902.
22. E. Rutherford and F. Soddy, A comparative study of the radioactivity of radium and thorium. Phil. Mag. (6) **5**, 445, 1903.
23. O. Sackur, Über die Zerfallskonstante der Radiumemanation. Chem. Ber. **38**, 1753, 1905.
24. E. Rutherford and Miss H. T. Brooks, Comparison of the radiations from radioactive substances. Phil. Mag. (6) **4**, 1, 1902.
25. Miss H. T. Brooks, The decay of the excited radioactivity from thorium, radium and actinium. Phil. Mag. (6) **8**, 373, 1904.
26. P. Curie et J. Danne, Sur la disparition de l'activité induite par le radium sur les corps solides. C. R. **138**, 683, 1904.
27. P. Gruner, Beitrag zu der Theorie der radioaktiven Umwandlung. Ann. d. Phys. (4) **19**, 169, 1906.
28. H. W. Schmidt, Über den Zerfall von Radium A, B und C. II. Ann d. Phys. (4) **21**, 609, 1906.
29. F. v. Lerch, Über die elektrolytische Trennung von Radium B und C. Wien. Ber. **115** (IIa), 197, 1906; Ann. d. Phys. (4) **20**, 345, 1906.
30. W. Duane, Aussendung von Elektrizität durch die Zerfallsprodukte des Radiums. Science **24**, 48, 1906.
31. H. L. Bronson, Ionisation produced by the α-rays. Phil. Mag. (6) **11**, 806, 1906.
32. H. L. Bronson, On the periods of transformation of Radium A, B and C. Phil. Mag. (6) **12**, 73, 1906.
33. R. Lucas, Über das elektrochemische Verhalten der radioaktiven Elemente. Physik. Zeitschr. **7**, 340, 1906.
34. P. Curie et J. Danne, Sur la disparition de l'activité induite par le radium après chauffage des corps activés. C. R. **138**, 748, 1904.

35. H. L. Bronson, The effect of high temperatures on the rate of decay of the active deposit from radium. Sill. Journ. **20**, 60, 1905; Phil. Mag. (6) **11**, 143, 1906.
36. H. W. Schmidt, Über den Zerfall von Radium A, B und C. I. Physik. Zeitschr. **6**, 897, 1905.
37. J. J. Thomson, On the positive electrification of α-rays, and the emission of slowly moving cathode rays by radio-active substances. Proc. Cambr. Soc. **13**, 49, 1905.
38. E. Rutherford, Charge carried by the α-rays from radium. Nature **71**, 413, 1905.
39. P. Ewers, Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten Strahlungen. Phys. Zeitschr. **7**, 148, 1906.
40. W. Makower, Über die Methode der Übertragung der erregten Aktivität von Radium auf die Kathode. Phys. Zeitschr. **6**, 915, 1905; Phil. Mag. (6) **10**, 526, 1905.
41. W. H. Bragg and Ph. Kleeman, On the α-particles of radium and their loss of range in passing through various atoms and molecules. Phil. Mag. (6) **10**, 318, 1905.
42. E. Rutherford, Retardation of the α-particle from radium in passing through matter. Phil. Mag. (6) **12**, 134, 1906.
43. W. Kaufmann, Die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen und die scheinbare Masse der Elektronen. Gött. Nachr. 1901, 143.
44. O. Wigger, Zur Charakteristik der α- und γ-Strahlen. Göttinger Dissertation 1905, Jahrb. d. Radioakt. und Elektr. **2**, 391, 1905.
45. E. Rutherford and H. T. Barnes, The heating effect of the radium emanation. Phil. Mag. (6) **7**, 202, 1904.
46. K. Ångström, Beiträge zur Kenntnis der Wärmeabgabe des Radiums. II. Phys. Zeitschr. **6**, 685, 1905.
47. E. Rutherford and H. T. Barnes, Heating effect of the γ-rays from radium. Phil. Mag. (6) **9**, 621, 1905.
48. J. Precht, Strahlungsenergie von Radium. Ann. d. Phys. (4) **21**, 593, 1906.

Zusammenfassende Darstellungen:

I. Mme Curie, Recherches sur les substances radioactives. Paris 1903.
Deutsche Übersetzung: Untersuchungen über radioaktive Substanzen, von W. Kaufmann, Braunschweig 1904.
II. E. Rutherford, Radioactivity, 2. ed. Cambridge 1905.
Deutsche Übersetzung: Radioaktivität, von E. Aschkinaß, Berlin 1907.

Berichte im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik:

F. Himstedt, Die gasförmigen Eigenschaften der Emanation radioaktiver Substanzen **1**, 138, 1904.
J. Precht, Das Spektrum des Radiums **1**, 61, 1904.
J. Stark, Vorgeschlagene Erklärungen der Radioaktivität **1**, 70, 1904.
St. Meyer und E. v. Schweidler, Bericht über die Endglieder der Radiumzerfallsreihe **3**, 381, 1906.

A. Historischer Teil.

Entdeckung von Radium und die Eigenschaften des neuen Elements.

Bei Untersuchung der Becquerel-Strahlung von Uransalzen hatte Frau Curie festgestellt, daß die Radioaktivität eines Salzes proportional dem Urangehalt ist (I. S. 14). Sie erklärte diese Erscheinung durch die Annahme, daß die Radioaktivität dieser Substanzen eine Eigenschaft des Uranatoms sei. Nun fand sie bei Ausdehnung ihrer Versuche auf Uranmineralien, daß einige der natürlich vorkommenden Uranverbindungen, z.B. Pechblende, viel aktiver sind als metallisches Uran (I. S. 16). Wenn also die Radioaktivität wirklich eine Atomeigenschaft war, so folgerte Frau Curie weiter, mußte in den Uranmineralien ein Element vorhanden sein, daß viel aktiver war als Uran selbst. Es war dann zu hoffen, diese Substanz mittels gewöhnlicher chemisch analytischer Verfahren aus dem Mineral gewinnen zu können.

Durch sehr mühsame Prozesse gelang es Frau Curie in Gemeinschaft mit ihrem Gatten P. Curie (1), aus den bei der Urangewinnung verbleibenden Pecherzrückständen eine dem Wismut in chemischer Beziehung verwandte Substanz, das Polonium, abzuscheiden. Das Polonium zeigte die strahlende Eigenschaft des Urans in verstärktem Maße. Doch konnte ein Nachweis für die elementare Natur dieses Stoffes nach den üblichen Methoden nicht erbracht werden. Kurze Zeit nach Entdeckung des Poloniums berichtete das Ehepaar Curie in Gemeinschaft mit G. Bémont (2) über die Entdeckung eines neuen radioaktiven Stoffs, des Radiums. Radium ist eine Substanz, die das aus der Plechblende abgeschiedene Baryum begleitet und diesem in seinen Reaktionen folgt. Es kann von ihm durch die Löslichkeitsunterschiede seiner Chloride, bezw. seiner Bromide in Wasser, alkoholhaltigem Wasser oder mit Salzsäure versetztem Wasser getrennt werden.[1])

Anfangs wurde Radium als eine besondere Modifikation des Baryums angesehen. Doch gelang es bald, Beweise für seine elementare Natur zu erbringen. Demarçay (3) stellte im Spektrum der Curieschen Präparate verschiedene neue Linien fest. Außerdem konnte das Atomgewicht des Radiums durch direkte Methoden von Frau Curie zu 225 bestimmt werden (4).

Radium zeigt die strahlenden Eigenschaften des Urans noch viel ausgeprägter als Polonium. In reinem Zustand ist seine Aktivität nach Frau Curie (I. S. 34) ungefähr millionenmal größer als die von Uran.

---

1) Ausführlicheres über die Herstellung vgl. I. S. 29.

Es sendet wie dieses dreierlei Arten von Strahlen aus, die man nach Rutherford als α-, β- und γ-Strahlen bezeichnet (II. S. 108). Aber manche Eigentümlichkeiten konnten aus den bekannten Eigenschaften des Urans nicht erklärt werden. Die Aktivität eines frisch hergestellten Präparates nimmt, worauf Giesel (5) zuerst hinwies, anfänglich zu; sie steigt innerhalb eines Monats stark an und bleibt dann so gut wie konstant. Das Ehepaar Curie (6) fand, daß Körper, die in der Nähe von Radiumpräparaten gelegen haben, ebenfalls radioaktiv werden. Doch verschwindet nach Curie und Danne (7) diese „induzierte Aktivität" verhältnismäßig schnell. Dorn (8) entdeckte ein von der radioaktiven Substanz ausgehendes Gas, die sogen. Emanation. Diese Emanation ist selbst radioaktiv, d. h. sie sendet selbst Becquerel-Strahlen aus, und verursacht, wie Rutherford (9) im analogen Fall der Thor-Emanation zuerst erkannte, die eben genannte induzierte Aktivität. Noch unerklärlicher als diese radioaktiven Eigenschaften des Radiums erschien die Beobachtung von Curie und Laborde (10), daß ein Radiumpräparat stets wärmer als seine Umgebung ist.

B. Charakteristik der Zerfallsprodukte.

Man stand diesen merkwürdigen Eigenschaften des neu entdeckten Körpers anfänglich wie einem Rätsel gegenüber. Von den verschiedensten Seiten wurden Theorien zur Erklärung der Radioaktivität aufgestellt[1]): doch nur eine dieser Theorien faßt sämtliche Erscheinungen in einfacher und widerspruchsloser Weise zusammen: Rutherfords Theorie des Atomzerfalls. Sie ist diejenige Theorie der Radioaktivität, die heutzutage in der wissenschaftlichen Welt allgemein anerkannt wird.

Nach Rutherford erklären sich die Eigenschaften des Radiums folgendermaßen: Die Radiumatome sind nicht unveränderlich, sie verwandeln sich mit der Zeit in andere Atome. Bei dieser Umwandlung kann die im Atom aufgespeicherte Atomenergie sich in Strahlungsenergie umsetzen. Das umgewandelte Atom, das nach der allgemein üblichen Definition eines chemischen Elements ein neues Element charakterisiert, ist ebenfalls nicht beständig; es verwandelt sich weiterhin in ein neues Element. Auch dieses Element ist nicht beständig; es zerfällt wieder in ein anderes. Und so geht die Umwandlung des ursprünglichen Radiumatoms fort, bis ein stabiles Endprodukt erreicht ist.

1) Vgl. darüber den Bericht von J. Stark in diesem Jahrbuch **1**, 70. 1904.

In der Radiumzerfallsreihe unterscheidet man heutzutage 8 Umwandlungsstufen, die nach Rutherford in folgender Weise bezeichnet werden:

$$Ra \longrightarrow RaEm \longrightarrow \underbrace{RaA \longrightarrow RaB \longrightarrow RaC}_{\text{schnell zerfallende Produkte}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underbrace{RaD \longrightarrow RaE \longrightarrow RaF}_{\text{Radioblei.}} \longrightarrow$$

Über die 3 letzten Produkte, die Bestandteile des Radiobleis, ist vor kurzem in diesem Jahrbuch berichtet. Wir wollen uns hier mit den 5 ersten Gliedern der Radiumzerfallsreihe befassen und die Gründe zu erkennen suchen, warum man jede dieser Umwandlungsstufen als ein Element mit ganz bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften auffassen muß.

Zunächst müssen wir uns freilich darüber klar werden, was wir unter physikalischen Eigenschaften eines Radioelements verstehen wollen. Denn es ist bisher nur für ganz wenige Radioelemente gelungen, die eigentlichen physikalischen Charakteristika eines chemischen Elements, nämlich Atomgewicht und Spektrum, festzustellen. Aber ein Radioelement ist dafür an zwei anderen Eigenschaften untrüglich zu erkennen, nämlich an seiner Zerfallsgeschwindigkeit und an seiner Strahlung. Zerfallsgeschwindigkeit, bezw. Halbwertszeit [1]), die ein Maß für die Zerfallsgeschwindigkeit ist, und Strahlung sind gänzlich unabhängig von irgendwelchen äußeren Umständen und deshalb ganz besonders zur Charakteristik eines radioaktiven Prozesses geeignet. Denn die Größen der Halbwertszeiten schwanken bei den verschiedenen Radioelementen in außerordentlich weiten Grenzen, und die Strahlungen zeigen solche qualitative Unterschiede, daß nach Feststellung der betreffenden Konstanten die Verwechslung zweier Radioelemente ausgeschlossen ist.

Wir wollen jetzt die Eigenschaften der fünf ersten Radiumprodukte kennen lernen.

1. Radium.

Die Halbwertszeit kann wegen ihrer Größe nicht direkt bestimmt werden, Rutherford (11) ermittelte sie indirekt aus der Anzahl α-Teilchen, die pro Sekunde von einem Gramm Radium im Zustand seiner Minimumaktivität ausgesandt werden. Er gibt als wahrscheinlichsten Wert neuerdings 2600 Jahre an.

---

1) Halbwertszeit = Zeit, in der jedesmal die Hälfte der aktiven Materie verschwindet.

Radium sendet bloß α-Strahlen aus. Denn glüht man z. B. ein festes Radiumpräparat und treibt dadurch die Emanation aus, so ist die β- und γ-Strahlaktivität anfänglich völlig verschwunden, und von der α-Strahlaktivität bleibt nur etwas weniger als 25 Proz. zurück. Mit der Zeit wächst die α-Strahlaktivität wieder an, und es treten wieder β- und γ-Strahlen auf, weil eben die vorhin ausgetriebene Emanation und ihre Produkte neu erzeugt werden.

Daß Radium dem Baryum sehr nahe steht, beweist die Ähnlichkeit der beiderseitigen Spektren.[1] Außerdem ordnet sich Radium mit seinem Atomgewicht 225 als höheres Homologe des Baryums im Mendelejeffschen System in die Reihe der Erdalkalimetalle ein und kommt mit dem gleichfalls radioaktiven Uran und Thor auf dieselbe Horizontale zu stehen.

Die Salze von Radium und Baryum haben viele ähnliche Eigenschaften. Nach kristallographischen Untersuchungen Rinnes (16) ist Radiumbromid mit Baryumbromid isomorph.

2. Die Emanation.[2]

Das erste Zerfallsprodukt des Radiums, die Emanation, hat alle Eigenschaften eines materiellen Gases.[3] Bereits mit schwachen Präparaten läßt sich nachweisen, daß sie durch poröse Körper diffundiert, daß sie sich in geschlossenen Gefäßen, z. B. Glasflaschen, aufbewahren läßt, daß sie den Gasgesetzen folgt, daß sie sich auf Gase und Flüssigkeiten nach dem Henry-Daltonschen Gesetz verteilt, u. a. m. Rutherford und Soddy (17) zeigten, daß sie sich bei -150^0 kondensiert. Aus starken Radiumpräparaten konnten Ramsay und Soddy (18) so viel Emanation erhalten, um die erhaltene Menge volumenometrisch bestimmen zu können. Später gelang es Ramsay und Collie (19), das Spektrum der Emanation zu bekommen. Dieses Spektrum hat viel Ähnlichkeit mit dem der Edelgase. Überhaupt verhält sich die Ema-

1) Vergl. den Bericht von Precht in diesem Jahrbuch **1**, 61, 1904. Hier wird auch die Frage über den Zusammenhang von Spektrum und Atomgewicht erörtert. Runge und Precht (12) hatten nämlich aus gewissen Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung der Spektrallinien das Atomgewicht zu 258 berechnet. Gegen diese Berechnung sind mancherlei Einwände erhoben; neuerdings noch von Sutherland (13) und Rudorf (14). Auch Kohlrausch und Henning (15) geben auf Grund ihrer Leitfähigkeitsmessungen von Bromradiumlösungen dem direkt gefundenen Wert 225 den Vorzug.

2) Vergl. II Kap. VII.

3) Vergl. den Bericht von F. Himstedt in diesem Jahrbuch **1**, 138, 1904.

nation chemisch wie ein Edelgas, denn durch keinerlei Reagenzien ist es bisher gelungen, eine Verbindung der Emanation mit anderen chemischen Elementen zu erhalten.

Das Molekulargewicht der Emanation wurde verschiedentlich aus Diffusionsbestimmungen zu ermitteln versucht. Doch verdienen die gefundenen Werte, die zwischen 100 und 200 liegen, wegen etwaiger Fehlerquellen in der experimentellen Anordnung und der Unsicherheit einer angewandten Extrapolationsformel wenig Zutrauen.

Ein bestimmtes Radiumpräparat erzeugt in der Zeiteinheit stets dieselbe Menge Emanation, ganz unabhängig von den äußeren Verhältnissen, in denen es sich befindet. Wenn ein festes Radiumpräparat weniger Emanation abgibt, als ein gelöstes, so liegt das daran, daß ein großer Teil der Emanation in der festen Materie okkludiert bleibt. Überhaupt wird die Emanation von einigen festen Körpern, vor allem Holzkohle, stark adsorbiert (20).

Die Emanation sendet nur α-Strahlen aus; wenn sie deshalb in ein Glasgefäß eingeschlossen wird, so ist anfänglich außerhalb des Gefäßes keine Strahlung wahrzunehmen. Bald macht sich freilich eine rasch ansteigende β- und γ-Strahlung infolge der Entstehung von *RaB* und *RaC* bemerkbar. Die Strahlungsintensität erreicht nach ca. 4 Stunden ihr Maximum, dann fällt sie langsam und schließlich mit der Halbwertszeit der Emanation ab. Obwohl wir hier die Strahlung der Zerfallsprodukte der Emanation messen, geht die Abklingung doch mit der Radioaktivitätskonstante der Emanation vor sich. Dann nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes ist die induzierte Aktivität ein Maß für die Aktivität der jeweils vorhandenen Emanation. Curie (21) bestimmte auf diese Weise die Halbwertszeit der Emanation zu 3,99 Tagen; Rutherford und Soddy (22) fanden aus Messungen der α-Strahl-Aktivität der Emanation eine Halbwertszeit von 3,71 Tagen, Sackur (23) eine solche von 3,86 Tagen.

3. Die rasch zerfallenden Produkte.

a) Die Reihenfolge der Umwandlungen.

Bringt man in ein emanationshaltiges Gefäß einen Draht oder irgendeinen festen Körper hinein, so wird dieser selbst radioaktiv. Ebenfalls behalten die Wände des Gefäßes nach Ausblasen der Emanation deutliche radioaktive Eigenschaften bei. Diese induzierte Radioaktivität verschwindet in ziemlich merkwürdiger Weise. Experimentell wurde die Frage von Curie und Danne (7), Rutherford und Miß

Brooks (24) und Miß Brooks (25) untersucht. Die Grundlagen zu einer theoretischen Erklärung rühren von Rutherford her[1]), spezielle Formeln sind von Curie und Danne (26) und P. Gruner (27) aufgestellt worden. Eine Vergleichung der theoretischen und experimentellen Resultate wurde von H. W. Schmidt (28) durchgeführt.

Wir wollen uns zunächst an den Gedankengang Rutherfords anlehnen und mit diesem die Abklingungskurve der α-Strahlaktivität eines kurze Zeit in Radiumemanation aktivierten Drahtes betrachten. Tragen wir also die Aktivität in ihrer Abhängigkeit von der Zeit nach Beendigung der Aktivierung in ein Kurvenblatt ein (vergl. Fig. 1),

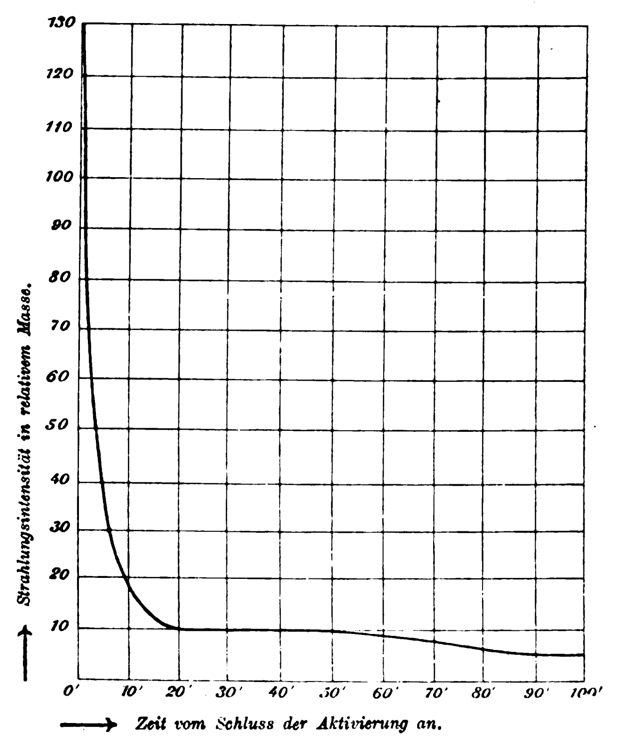


Fig. 1. α-Strahlaktivität eines kurze Zeit in Radiumemanation aktivierten Körpers.

so sehen wir, daß die Aktivität in den ersten Minuten schnell herabsinkt und nach 20 Minuten einen Wert erreicht, der ungef. 25 Minuten konstant bleibt. Dann wird die Aktivität schwächer und schwächer

1) Vgl. II. Kap. XI.

und verschwindet schließlich nach einem logarithmischen Gesetz mit einer Halbwertszeit von ca. 28 Minuten.

Rutherford schloß aus der Form dieser Kurve, daß sich auf dem exponierten Körper das erste Zerfallsprodukt der Emanation, *RaA*, bildet. *RaA* zerfällt mit einer Halbwertszeit von 3 Minuten unter Aussendung von α-Strahlen in *RaB*. *RaB* verwandelt sich ohne Aussendung von Strahlen („rayless change") mit einer Halbwertszeit von 21 Minuten in das α-strahlende *RaC*, das mit einer Halbwertszeit von 28 Minuten abklingt.

Daß die **Rutherford**schen Überlegungen im großen und ganzen den Kern des Vorganges treffen, können wir an Hand der theoretischen Formeln erkennen. Gehen wir nämlich von der Annahme aus, daß sich auf dem aktivierten Draht während der sehr kurzen Aktivierungszeit nur *RaA* bildet und daß *RaA* sich sukzessive in die folgenden Produkte umwandelt, dann lassen sich die in der Zeiteinheit zerfallenden Atome *A*, *B*, *C* durch die Formeln ausdrücken (28, S. 626):

$$A = \lambda_1 n \cdot e^{-\lambda_1 t}$$

$$B = \frac{(\lambda_2 n \cdot e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$C = \lambda_3 n \cdot (a e^{-\lambda_1 t} + b e^{-\lambda_2 t} + c e^{-\lambda_3 t}),$$

wo

$$a = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_1 - \lambda_3)}$$

$$b = \frac{-\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)}$$

$$c = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)}$$

Hier bedeutet n die anfänglich vorhandene Menge der *RaA*-Atome; λ_1, λ_2, λ_3 die 3 Radioaktivitätskonstanten und e die Basis des natürlichen Logarithmus. — Da die Strahlungsintensität J proportional ist der Anzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome, so ist:

$$J = k_1 \cdot A + k_2 \cdot B + k_3 \cdot C$$

k sind Proportionalitätsfaktoren, mit denen man die Stärke des radioaktiven Prozesses (d. h. die Anzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome) multiplizieren muß, um die radioaktive Wirkung (Ionisation im betreffenden Zerstreuungsgefäß) zu erhalten. Natürlich sind k_1, k_2, k_3 in hohem Grade von der jeweilig gewählten Versuchsanordnung abhängig.

Die Abhängigkeit der 3 Größen *A*, *B*, *C* von der Zeit ist aus Fig. 2 zu ersehen. Sie ist unter Benutzung derjenigen Werte der

Radioaktivitätskonstanten λ, bezw. der Halbwertszeit T gezeichnet, die nach den neuesten Beobachtungen als ziemlich sicher gelten können. Es ist also gesetzt:

$$\lambda_1 = 3{,}85 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \qquad T_1 = 3{,}0 \text{ Min.}$$
$$\lambda_2 = 4{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \qquad T_2 = 26{,}7 \text{ Min.}$$
$$\lambda_3 = 5{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \qquad T_3 = 19{,}5 \text{ Min.}$$

Für n ist, da es uns bloß auf Relativwerte ankommt, willkürlich zur Berechnung der Wert 1000 angenommen.

Nach Rutherford werden nun bei der Umwandlung von RaB keine Strahlen ausgesandt. Es wird als $k_2 = 0$, und die Form der Kurve muß sich durch die Summe:

$$J = k_1 A + k_3 B$$

ausdrücken lassen. Bilden wir diese Summe durch einfache Addition von A und B, indem wir also $k_1 = k_3$ setzen, so finden wir tatsächlich eine zwar nicht völlige, aber immerhin leidliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. (Vergl. Fig. 2 „0,2 $(A + B)$“.)

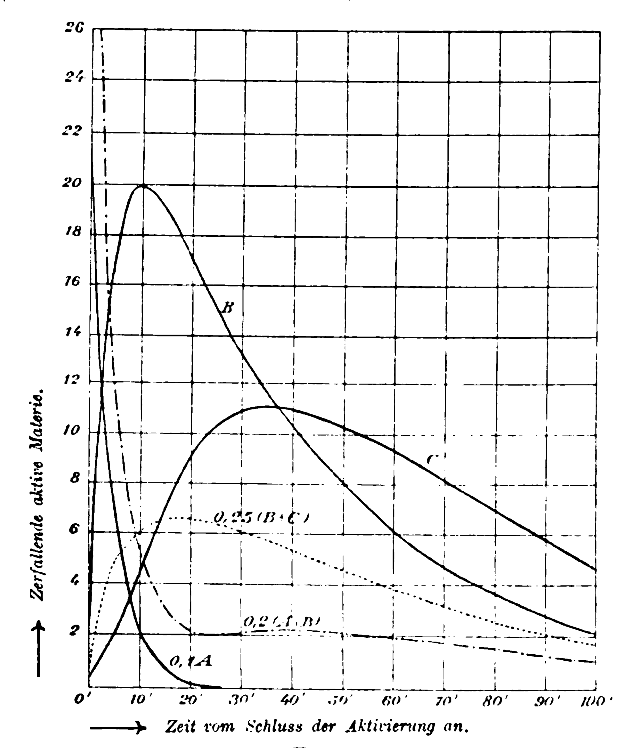


Fig. 2.

Noch etwas können wir aus der Formel für C herauslesen: die Gleichung ist symmetrisch zu λ_2 und λ_3. Wir können also λ_2 und λ_3 gegeneinander vertauschen, ohne die Form der Kurve zu verändern. Umgekehrt können wir deshalb aus der Form dieser Kurve nicht bestimmen, ob sich *RaB* oder *RaC* schneller umwandelt.

Eine Entscheidung dieser Frage ist durch eine Isolation von *RaC* möglich. Am einfachsten gelingt eine vollständige Trennung von *RaB* und *RaC* auf chemischem Wege. Nach v. Lerch (29) kocht man einen aktivierten Platin-Draht in Salzsäure und bringt in diese nach dem Erkalten ein Kupfer- oder Nickelblech. Ein solches Blech überzieht sich in der Säure mit einem radioaktiven Überzug, dessen Aktivität mit einer Halbwertszeit von 19,5 Minuten verschwindet. Durch diese Versuche ist zweifellos festgestellt, daß dem α-strahlenden *RaC* die kleinere Halbwertszeit zukommt.

b) Die ausgesandten Strahlen.

Es fragt sich jetzt, ob außer den α-Strahlen von *RaA* und *RaC* noch andere Strahlen von den rasch zerfallenden Produkten der Radiumzerfallsreihe ausgesandt werden. Man kann diese Frage entscheiden, wenn man die Abklingungskurven aufnimmt, nachdem die Strahlen irgendwelche Metallfilter durchsetzt haben. H. W. Schmidt (28, 36) fand folgendes.

Wenn die Strahlen 6 Blatt Aluminiumfolie von 0,00365 mm Dicke durchdringen, fällt die Strahlungsintensität anfangs schnell herab, erreicht bei ca. 14 Minuten ein Minimum, steigt dann wieder bis zu einem Maximum bei ca. 36 Minuten an und klingt schließlich ab, wie die α-Strahlungsintensität der direkten Wirkung. (Vergl. Fig. 3, Kurve I.)

Die Erklärung dieser Kurve I aus der Abklingungskurve bei direkter Wirkung ist sehr einfach: durch die zwischengeschalteten Aluminium-Blättchen werden die bei der ersten und dritten Umwandlung auftretenden α-Strahlen verschieden stark absorbiert, und zwar die bei der ersten Umwandlung entstehenden mehr als die bei der dritten. Würden nämlich die beiden Arten α-Strahlen gleiche Durchdringungsfähigkeit besitzen, so müßten die beiden Abklingungskurven dieselbe Form haben. Bei Kurve I ist aber das erste steil abfallende Stück viel weniger ausgeprägt, als bei der Kurve der direkten Wirkung.

Durch Zwischenschaltung zweier weiterer Aluminiumblättchen (Kurve II) wird der anfängliche Abfall noch weniger ausgeprägt. Bei 9 Blättchen (Kurve III) ist er gänzlich verschwunden; die Aktivität

steigt jetzt direkt an. Sonst ist der Verlauf der Kurven wie bei Kurve I.

Werden jetzt noch mehr Aluminiumblättchen (Kurve IV, V, VI) zwischengeschaltet, so rückt das Maximum der Strahlungsintensität nach

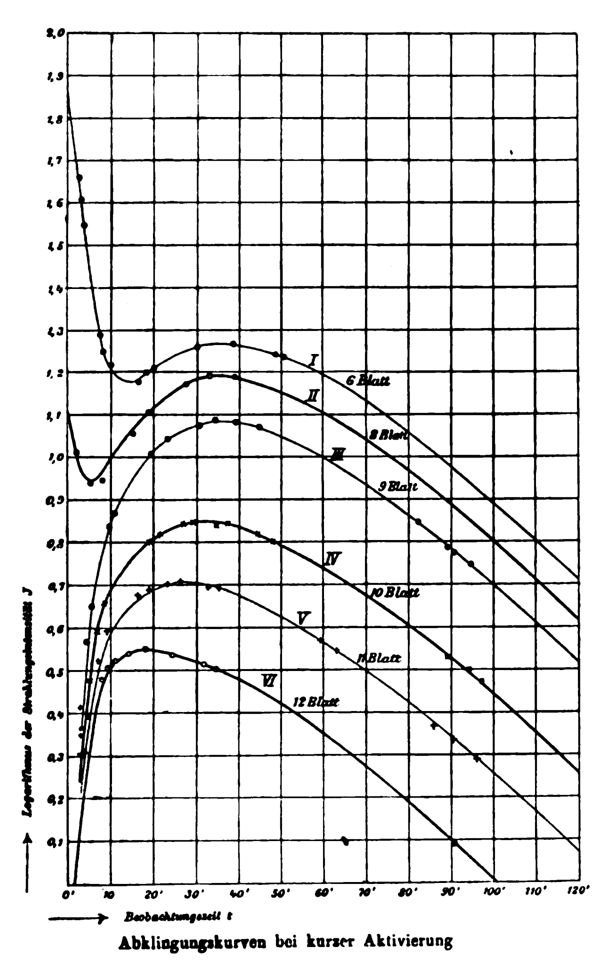


Fig. 3.

kleineren Zeiten und ist bei 14 Blatt = 0,05 mm bei ca. 16 Minuten angelangt. (Fig. 4, Kurve VII). Wenn wir jetzt die Dicke des Schirmes noch mehr vergrößern, so tritt wieder ein Wandern des Maximums nach wachsenden Zeiten ein (Kurve VIII—XII). Bei einer Filterdicke von

14*

0,6 mm (Kurve XIII) liegt das Maximum bei ca. 36 Minuten. Bei größeren Filterdicken (Kurve XIV—XVIII) ändert sich seine Lage kaum mehr.

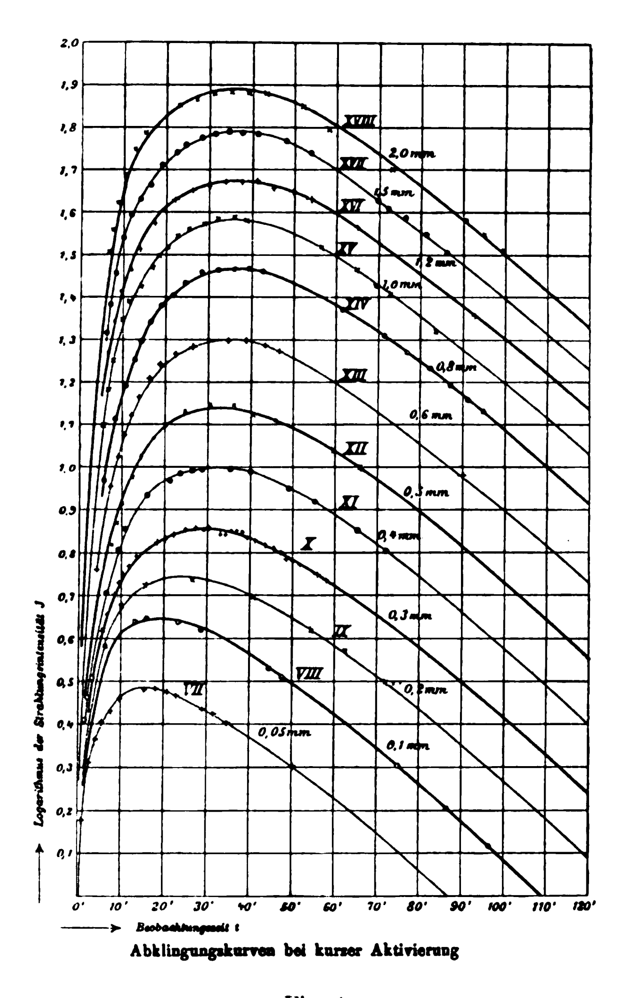


Fig. 4.

Die Erklärung der letzten Kurven ist verhältnismäßig einfach. Sie haben, gerade wie in Kurve C in Fig. 2, ein Maximum bei ca. 36 Minuten und lassen sich mit dieser Kurve fast zur völligen Deckung bringen. Die β- und γ-Strahlen, die durch die dicken Filter allein noch

hindurchdringen können, werden also sämtlich oder wenigstens zum größten Teil von *RaC* ausgesandt.

Die bei einer Filterdicke von 0,05 mm Aluminum aufgenommene Abklingungskurve (Fig. 4, Kurve VII) hat ihr Maximum bei ungefähr 16 Minuten. Eine Kurve mit einem Maximum zu dieser Zeit können wir theoretisch aus Fig. 2 erhalten, wenn wir die beiden Kurvenzüge B und C addieren, bezw. genauer in der Formel:

$$J = k_1 A + k_2 B + k_3 C$$

$k_1 = 0$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0{,}8$ setzen (vergl. Fig. 2 „0,25 $(B + C)$"). Bei einer Filterdicke von 0,05 mm Aluminium werden also keine Strahlen von *RaA* und Strahlen von *RaB* und *RaC* in ungefähr gleichem Verhältnis durchgelassen.

Betrachten wir die Abklingungskurven bei Filterdicken größer als 0,05 mm (vergl. Fig. 4), so sehen wir, daß das Maximum mit zunehmender Filterdicke nach wachsenden Zeiten rückt: die von *RaB* ausgehende Strahlung wird also im Vergleich mit der von *RaC* immer schwächer, d. h. von *RaB* geht eine Strahlung aus, die leichter absorbiert wird als die von *RaC*.

In den Abklingungskurven kleiner als 0,05 mm (vergl. Fig. 3) rückt das Maximum mit abnehmender Filterdicke nach wachsenden Zeiten: ein Beweis, daß sich die Wirkung der stark ionisierenden α-Strahlen von *RaC* mehr und mehr bemerkbar macht.

Daß die von *RaB* ausgehenden Strahlen fortgeschleuderte Elektronen sind, konnte Duane (30) aus dem Ansteigen der positiven Selbstladung aktivierter Drähte und Schmidt (28) durch magnetische Ablenkungsversuche beweisen. Bronson (31) brachte einen indirekten Nachweis: er zeigte nämlich, daß von *RaB* keine α-Strahlen ausgehen.

Aus den bisher beschriebenen Abklingungsversuchen folgt also, daß

RaA α-Strahlen,
RaB β-Strahlen,
RaC α-, β-, γ-Strahlen

aussendet. Die α-Strahlen von *RaA* sind weniger durchdringend als die von *RaC*; die β-Strahlen von *RaB* werden leichter absorbiert als die β-Strahlen von *RaC*.

Eine genaue Analyse der Abklingungskurven hat Schmidt (28) durchgeführt. Er ging von der Formel:

$$J = k_1 A + k_2 B + k_3 C = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} A + B + \frac{k_3}{k_2} C \right)$$

aus, setzte für $\frac{k_1}{k_2}$ und $\frac{k_3}{k_2}$ bestimmte Werte ein und versuchte eine der so konstruierten Kurven mit einer der experimentell gefundenen zur Deckung zu bringen. Auf diese Weise war es möglich, $k_1 : k_2 : k_3$, d. h. den Anteil der Strahlung eines jeden der 3 Radioelemente an der Gesamtstrahlung für die verschiedenen Filterdicken zu bestimmen. Die Versuche ergaben u. a., daß bei der Filterdicke 0, $k_1 : k_2 : k_3$ wie $6:1:8$ gewählt werden muß, daß also eine von *RaB* ausgehende Strahlung bei direkter Wirkung der Strahlen nicht vernachlässigt werden darf. Ebenfalls macht sich bei größeren Filterdicken (2 mm, Fig. 4, Kurve XVIII) noch eine von *RaB* ausgehende durchdringende Strahlung bemerkbar.[1])

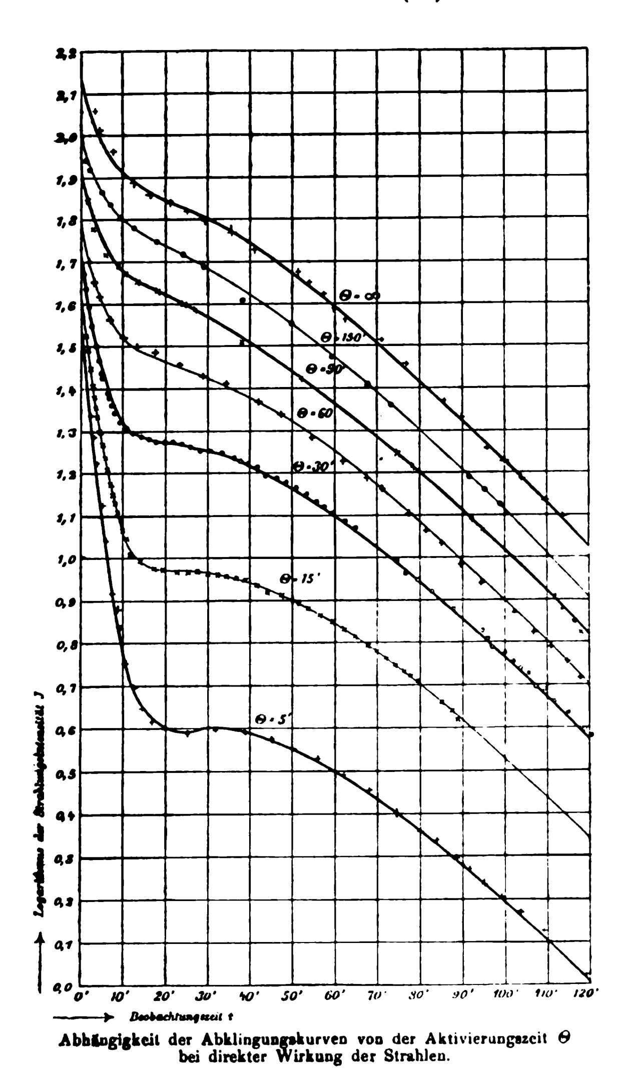
Wenn man $k_1 : k_2 : k_3$ für alle möglichen Filterdicken gefunden hat, ist es durch gewisse Hilfsmessungen möglich, das Absorptionsgesetz einer jeden Strahlenart zu bestimmen (28).

Die bisher besprochenen Abklingungskurven gelten nur unter der Voraussetzung sehr kurzer Aktivierungsdauer. Wenn die Aktivierung längere Zeit dauert, so muß $\lambda \cdot n$ in den Formeln für A, B, C durch $n \cdot (1 - e^{-\lambda \Theta})$ ersetzt werden. Hier bedeutet Θ die Aktivierungszeit. Die Form der Abklingungskurve ist also abhängig von der Aktivierungsdauer. Das konnten bereits Curie und Danne (7) in ihren Versuchen über das Abklingen der induzierten Radiumaktivität nachweisen. Freilich sind die von diesen Forschern mitgeteilten Kurven zu einem Vergleich mit der Theorie wenig geeignet, da die Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Kurven verschieden sind und nicht angegeben wird, ob in den einzelnen Versuchen die α- oder β-Strahlwirkung beobachtet ist. Genauere Angaben über die Versuchsbedingungen machte Miß Brooks (25) bei Versuchen ähnlicher Art. — Später zeigte Schmidt (28), daß bei direkter Wirkung der Strahlen die theoretischen und experimentellen Kurven gut miteinander übereinstimmen (vergl. Fig. 5). Auch Bronson (31) fand für sehr kurze und sehr lange Aktivierungszeiten eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

1) Diese Folgerungen werden durch neue, noch nicht veröffentlichte Versuche zum Teil in Frage gestellt. Wahrscheinlich wird nämlich bei der Aktivierung von Drähten außer *RaA* auch *RaB* und *RaC* — freilich in sehr geringen Mengen — niedergeschlagen. Deshalb müssen die hier benutzten Formeln, die ja unter der Voraussetzung abgeleitet sind, daß sich nur *RaA* auf dem aktivierten Draht bildet, durch Zusatzglieder ergänzt werden, und es muß $k_1 : k_2 : k_3$ aus den erweiterten Gleichungen bestimmt werden.

c) Chemisches und physikalisches Verhalten von *RaB* und *RaC*.

Daß *RaB* und *RaC* deutliche chemische Unterschiede zeigen, wurde ja schon bei der v. Lerchschen Darstellung des *RaC* erwähnt. Genauere Untersuchungen über das chemische Verhalten der beiden Radioelemente verdanken wir ebenfalls v. Lerch (29). Er fand u. a. durch



Abhängigkeit der Abklingungskurven von der Aktivierungszeit Θ bei direkter Wirkung der Strahlen.

Fig. 5.

elektrolytische Versuche, daß *RaC* edler ist als *RaB*[1]; und durch Fällungen mit Metallsalzen, daß *RaB* durch Baryum, *RaC* durch Kupfer aus einer Salzsäurelösung mitgerissen wird.

Aber noch einen deutlichen Unterschied, und zwar in ihrem physikalischen Verhalten zeigen *RaB* und *RaC*: sie verdampfen, bezw. sublimieren bei verschiedener Temperatur. Die ersten Versuche über die Verdampfung des aktiven Niederschlags sind von Curie und Danne (34) angestellt. Sie aktivierten Platinbleche lange Zeit in Radiumemanation und erhitzten sie darauf kurze Zeit. Dann bestimmten sie das Gesetz der Aktivitätsabnahme bei Zimmertemperatur. Ihre Resultate sind aus den Figuren 6 und 7 verständlich. Bei jeder Kurve steht die Tem-

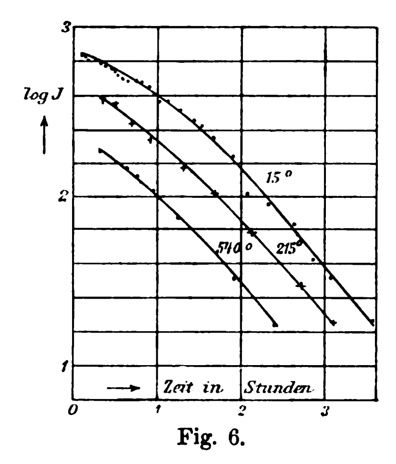


Fig. 6.

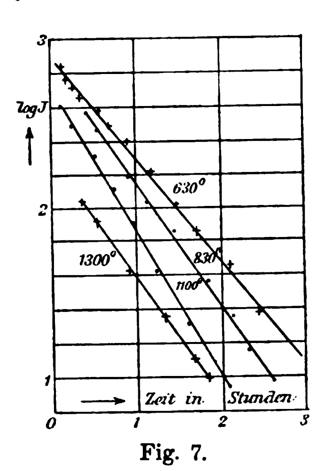


Fig. 7.

peratur, auf welche das Blech für einige Minuten beim Beginn der Entaktivierung erhitzt war.

Die erste Kurve entspricht der normalen Abklingungskurve eines nicht erhitzten Bleches. Nach einer Erhitzung auf 215⁰ bis 540⁰ erhält man für log *J* als Funktion der Zeit flachere Kurven als die normale. Bei Erhitzung über 630⁰ erhält man eine gerade Linie. Die Neigung dieser Geraden zur Abszissenachse nimmt mit steigender Erhitzungstemperatur anfangs zu, später wieder ab, bei 1100⁰ ist sie am größten.

Curie und Danne gingen von der Annahme an, daß *RaC* langsamer zerfällt als *RaB*. Sie mußten dann aus ihren Versuchen den

1) Überhaupt scheinen, worauf Lucas (33) hinweist, aus radioaktiven Elementen mit fortschreitendem Zerfall elektrochemisch edlere Umwandlungsformen gebildet zu werden.

Schluß ziehen, daß *RaB* bei niedrigerer Temperatur verdampft als *RaC* und daß die Halbwertszeit von *RaC* abhängig ist von der Erhitzungstemperatur.

Später wurden die Curie-Danneschen Versuche von Bronson (35) und Schmidt (36) richtig gedeutet. Da die Abklingungskurven bis zu einer Erhitzungstemperatur von 1100° immer steiler gegen die Abszissenachse geneigt werden, so ist das ein Beweis, daß in dem unverdampften Rest das schneller abklingende *RaC* mehr und mehr überwiegt, daß also *RaB* leichter verdampft. Bei weiterer Erhitzung werden die Kurven wieder weniger steil gegen die Abszissenachse geneigt: jetzt verdampft eben auch *RaC* und das wechselnde Verhältnis von *RaB* zu *RaC* verschiebt sich wieder zuungunsten von *RaC*.

Aus den Curie-Danneschen Kurven können wir noch das heraus lesen, daß man bei der Verdampfung, bezw. Sublimation einer radioaktiven Substanz nicht streng von einem „Sublimationspunkt“ sprechen kann. Man kann nur sagen, daß bei einer bestimmten Temperatur eine merkliche Verdampfung einsetzt. Daß bei dieser Temperatur die gesamte anwesende Substanz wirklich verdampft, ist durchaus nicht der Fall. Wir haben eben bei diesen Versuchen mit radioaktiven Stoffen so geringe Substanzmengen vor uns, daß wir nie ohne weiteres die sonst gültigen physikalischen Gesetze übertragen dürfen.

4. Vorgang bei der Aktivierung.

Wie bereits gesagt, wird jeder Körper in Berührung mit Radiumemanation radioaktiv. Merkwürdig ist nun, daß sich in einem elektrischen Feld besonders auf der Kathode die aktive Materie ansammelt. Man sollte eigentlich das Gegenteil erwarten. Denn ein Emanationsteilchen sendet beim Zerfall ein positives α-Teilchen aus, müßte also negativ geladen zurückbleiben. Freilich ist von Thomson (37), Rutherford (38) und Ewers (39) nachgewiesen, daß bei der Entstehung von α-Strahlen stets langsame β-Strahlen miterzeugt werden.[1])

Wenn man dann annimmt, daß die absolute Menge der freiwerdenden negativen Elektrizität größer ist als die der positiven, so muß der zurückbleibende Rest des ursprünglichen Emanationsteilchens, d. h. das *RaA*-Atom, positiv geladen sein.

Freilich sind auch andere Erklärungen möglich. Das *RaA*-Atom kann gerade so wie das α-Teilchen ursprünglich ungeladen sein und

---

1) Für diese bewegten Elektronen wird in der heutigen Literatur teilweise die Bezeichnung δ-Strahlen gebraucht.

seine Ladung erst dadurch bekommen, daß sich von ihm beim Zusammenstoß mit neutralen Gaspartikelchen ein Elektron abtrennt. Mit dieser Erklärungsweise sind z. B. die Versuche Makowers (40) vereinbar. Makower fand, daß bei geringen Drucken die erregte Aktivität in emanationshaltigen Metallgefäßen nicht auf die Kathode beschränkt ist, wie bei hohen Drucken und daß auf die Verteilung der aktiven Materie die Form des Gefäßes von Einfluß ist.

Auf jeden Fall darf die Frage über den Vorgang bei der Aktivierung negativ geladener Körper noch nicht als entschieden gelten.

C. Die Strahlen der Radiumzerfallsprodukte.

Es ist bei Besprechung der einzelnen Radioelemente bereits erwähnt worden, welche Strahlenarten bei einer bestimmten Umwandlung ausgesandt werden. Wir hatten uns meist mit der Angabe begnügt, ob es α-, β- oder γ-Strahlen sind, und waren nicht näher darauf eingegangen, daß diese Strahlenarten unter sich große quantitative Unterschiede zeigen. Daß dies der Fall ist, können wir am besten aus einer tabellarischen Übersicht erkennen.

	α-Strahlen			β-Strahlen			γ-Strahlen
	Ionisierungsbereich r in cm	Geschwindigkeit u in cm sec−1	Verhältnis von Ladung zu Masse e/m in E. M. E.	Absorptionskoeffizient ν für Al in cm−1	Geschwindigkeit u in cm sec−1	Verhältnis von Ladung zu Masse e/m in E. M. E.	Absorptionskoeffizient ν für Al in cm−1
Radium	3,50	$1{,}56\ 10^9$	$5{,}07\ 10^3$				
RaEm	4,23	$1{,}70\ 10^9$	„				
RaA	4,83	$1{,}77\ 10^9$	„				
				890	$2{,}36\ 10^{10}$	$1{,}31\ 10^7$	
RaB	—	—	—	80	$2{,}48\ 10^{10}$	$1{,}17\ 10^7$	(?)
				13	$2{,}59\ 10^{10}$	$0{,}97\ 10^7$	
RaC	7,06	$2{,}06\ 10^9$	„	53	$2{,}72\ 10^{10}$	$0{,}77\ 10^7$	
				13	$2{,}85\ 10^{10}$	$0{,}63\ 10^7$	0,054

Bei den α-Strahlen sind als charakteristische Konstanten der Ionisierungsbereich r in Luft von Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, die Anfangsgeschwindigkeit u und das Verhältnis von Ladung zu Masse e/m angegeben. r kennen wir aus den Messungen von Bragg und Kleeman (41), u und e/m aus elektrischen und magnetischen Ab-

lenkungsversuchen Rutherfords (11), u ist mit r nach Rutherford (42) durch die Gleichung verknüpft:

$$u = u_0 \cdot 0{,}348 \cdot \sqrt{r + 1{,}25},$$

wo u_0 die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen von RaC bedeutet.

Bei den β-Strahlen steht der Absorptionskoeffizient ν für Aluminium, der aus der Gleichung folgt:

$$J_d = J_0 \cdot e^{-\nu d},$$

wo J_d und J_0 die Strahlungsintensität bei der Dicke d bezw. o des durchstrahlten Filters und e die Basis des natürlichen Logarithmus bedeutet.

Da RaB und RaC mehrere — oder wohl besser unendlich viele — homogene β-Strahlen aussenden, so sind die angegebenen Koeffizienten als Grenzwerte der am stärksten, bezw. schwächsten absorbierbaren Strahlengruppen anzusehen (nach Schmidt (28)).

Wie der Absorptionskoeffizient einer bestimmten β-Strahlengruppe mit der Geschwindigkeit dieser Gruppe zusammenhängt, ist noch nicht festgestellt. Wir wissen nur, daß die Strahlen mit der größten Geschwindigkeit am durchdringendsten sind. Daß mit wachsendem u e/m kleiner wird, daß also m bei β-Strahlen rein elektromagnetischer Natur ist, ist aus den Messungen Kaufmanns bekannt (43).

Bei den γ-Strahlen ist der Absorptionskoeffizient abhängig von der Dicke der durchstrahlten Schicht. Das läßt sich gerade so, wie bei den β-Strahlen dadurch erklären, daß wir es ursprünglich mit γ-Strahlen von verschiedenem Durchdringungsvermögen zu tun haben. Bei zunehmender Filterdicke bleiben dann nur noch die durchdringendsten Strahlen übrig. In obiger Tabelle ist der Wert angegeben, den Wigger (44) bei Aluminium festgestellt hat, nachdem die Strahlen erst durch eine 2,8 cm dicke Bleischicht hindurchgedrungen waren.

D. Die Wärmeentwicklung des Radiums.

Die Wärmeentwicklung eines Radiumpräparates ist keine unmittelbare, sondern sie wird dadurch verursacht, daß sich die kinetische Energie der Strahlen in Wärmeenergie umsetzt.

Die Wärmeentwicklung von einem Gramm reinem Radium pro Stunde wurde u. a. festgestellt von:

Curie und Laborde (10)	zu 100 gr.-kal.
Rutherford und Barnes (45)	zu 110 „
Ångström (46)	zu 116 „

Rutherford und Barnes (47) und Ångström (46) konnten keinen Unterschied finden, ob das Radiumpräparat in Blei oder Aluminium eingeschlossen war, ob also viel oder wenig γ-Strahlen absorbiert wurden. Dagegen stellte Precht (48) fest, daß die Wärmeabgabe im Eiskalorimeter um rund 10 Prozent zunimmt, wenn man das Radiumsalz in eine Bleihülle von 3 mm Dicke einschließt. Weitere Zunahme der Bleidicke ändert die entwickelte Wärme nicht mehr. Daraus folgt, daß der angegebene Betrag den wesentlichen Teil der β-Strahlenenergie darstellt. Precht machte seine Messungen mit 25 mg reinem wasserfreien Radiumbromid und gibt für die Wärmeentwicklung pro Gramm Radium pro Stunde an:

122,2 gr.-kal., wenn sich das Präparat in einer dünnwandigen Glasröhre befindet;
126,9 gr.-kal., wenn außerdem ein Bleimantel von 0,94 mm, und
134,4 gr.-kal., wenn ein Bleimantel von 2,960 bis 4,45 mm darum ist.

Wie sich die gesamte entwickelte Wärme auf die einzelnen Umwandlungen verteilt, wurde von Rutherford und Barnes (45) gemessen. Diese kalorimetrisch gefundenen Werte vergleicht Rutherford (11) neuerdings mit den Werten, die sich aus seinen Versuchen mit α-Strahlen ergaben. Nimmt man nämlich an, daß der überwiegende Teil der von einem Radiumpräparat entwickelten Wärme durch Umsetzung der kinetischen Energie der α-Strahlen zustande kommt, so muß sich die gesamte kinetische Energie auf die einzelnen Umwandlungen in genau derselben Weise verteilen, wie die gesamte entwickelte Wärme. Nun hat Rutherford aus magnetischen Ablenkungsversuchen $m/e \cdot u^2$ für die verschiedenen α-Strahlen bestimmt. $\frac{m}{e} \cdot u^2$ ist aber proportional der kinetischen Energie eines α-Teilchens $\frac{m}{2} \cdot u^2$, also ein Maß für die entwickelte Wärme. Wie gut tatsächlich die experimentellen Resultate mit den theoretischen Überlegungen stimmen, geht aus folgender von Rutherford (11) gegebenen Übersicht hervor:

	$\frac{m \cdot u^2}{e}$	Prozentuale kinetische Energie		Prozentuale Wärmeabgabe
Radium . .	$4,78 \; 10^{14}$	19,2 %		22 %
Emanation	$5,65 \; 10^{14}$	22,7 %	47,2 %	45 %
RaA	$6,12 \; 10^{14}$	24,5 %		
RaC	$8,37 \; 16^{14}$	34,6 %		32 %

E. Übersicht über die Eigenschaften der Radiumzerfallsprodukte.

Die wichtigsten Eigenschaften der Radiumzerfallsprodukte sollen zur besseren Übersicht noch einmal tabellarisch zusammengefaßt werden:

	Halbwertszeit T	Ausgesandte Strahlen	Kondensations- bezw. Sublimationstemperatur	Besondere Eigenschaften
Radium	2600 Jahre	α		2-wertiges Element der Erdkalireihe; steht besonders dem Baryum nahe; Atomgewicht 225.
Emanat.	3,85 Tage	α	Kondensiert sich bei —150°	Edelgas mit hohem Molekulargewicht.
RaA	3,0 Min.	α		Schlägt sich auf der Oberfläche fester Körper nieder, vor allem auf der Kathode im elektrischen Feld.
RaB	26,7 Min.	β (γ?)	Verdampft von ca. 200° an	Löst sich in Säuren; wird aus einer Salzsäurelösung durch Baryum mitgerissen.
RaC	19,5 Min.	α, β, γ	Verdampft von ca. 1100° an	Löst sich in Säuren; schlägt sich aus einer Salzsäurelösung auf Kupfer und Nickel nieder. Elektrochemisch edler als *RaB*.

Gießen, Physikalisches Institut, 15. April 1907.

(Eingegangen 16. April 1907.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

W. H. Bragg, On the ionization of various gases by the α particles of radium. No. 2. Phil. Mag. **13,** 333—357, 1907.

C. Gates, On the conductivity of the air caused by certain compounds during temperature-change. Phys. Rev. **24,** 246—248, 1907.

A. Galarotti, Della ionizzazione dei gas in rapporto allo loro temperatura. Lincei Rend. **16,** 297—304, 1907.

A. S. Eve, Ionisation by spraying. Nat. **75,** 533, 1907.

A. Wood und **N. R. Campbell,** Diurnal periodicity of spontaneous ionization of air and other gases in closed vessels. Phil. Mag. **13,** 265 bis 276, 1907.

A. S. Eve, The ionization of the atmosphere over the ocean. Phil. Mag. **13,** 248—258, 1907.

F. Aigner, Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch geladene Konduktoren. Wien. Ber. **115,** 1485—1504, 1906.

W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **58,** 341—393, 1906.

H. St. Allen, The photo-electric fatigue of zinc. Proc. Roy. Soc. **78,** 483 bis 493, 1906.

J. J. Thomson, Electrification produced by heating salts. Proc. Cambr. Soc. **14,** 105—108, 1906.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

M. Moulin, Sur les égaliseurs de potentiel. Ann. chim. phys. **10,** 40—98, 1907.

J. Frank und **R. Pohl,** Eine Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeit in kleinen Gasmengen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 69—75, 1907.

E. Gold, The velocity of the negative ions in flames. Proc. Roy. Soc. **79,** 43—66, 1906.

M. de Broglie, Conditions de formation des centres électrisés de faible mobilité dans les gaz. C. R. **144,** 563—565, 1907.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

A. Righi, Su alcuni casi, apparamente paradossali, di trasmissione dell'elettricità attraverso un gas. N. Cim. **12**, 293—299, 1907.

R. Küch und **T. Retschinsky,** Temperaturmessungen im Quecksilberlichtbogen der Quarzlampe. Ann. d. Phys. **22**, 595—602, 1907.

G. Granquist, Untersuchungen über den selbsttönenden Wellenstromlichtbogen. Nova acta Soc. Upsal. **1**, Nr. 5, 62 S. 1907.

H. T. Simon, Zur Theorie des selbsttönenden Lichtbogens. Elektrot. Zeitschr. **28**, 295—298, 314—317, 1907.

D. Boschansky, Zur Theorie des singenden Bogens. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 455—462, 1906.

B. Davis, Theory of the electrodeless ring-discharge. A. correction. Phys. Rev. **24**, 224—226, 1907.

N. Bulgakow, Studium der oszillatorischen Entladung eines Kondensators mittels Galvanometers. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 33 bis 43, 1906.

E. Madelung, Die Durchschlagsfestigkeit hoher Vakua. Phys. Zeitschr. **8**, 68—72, 1907.

A. Battelli e **L. Magri,** La scintilla elettrica nel campo magnetico. Lincei Rend. **16**, 155—158, 1907.

G. A. Hemsalech, Sur le rôle et la décharge initiale (trait de feu) dans l'étincelle électrique. C. R. **144**, 692—694, 1907.

4. Elektrische Strahlen.

A. Bestelmeyer, Spezifische Ladung und Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **22**, 429—447, 1907.

A. M. Morrison, Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen. Johns Hopkins Univ. Circ. IV, 58—61, 1906.

J. Stěrba, Über chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. Wien. Anz. 1907, 71—72.

P. Dobler, Über die Sekundärstrahlung, welche entsteht, wenn die β-Strahlen des Radiums dünne Metallschichten treffen, und den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der primären Strahlen, Schichtdicke und Intensität der Sekundärstrahlen. Ann. d. Phys. **22**, 227 bis 245, 1907.

E. Gehrcke und **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen. (Zweite Mitteilung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 76—83, 1907.

J. Stark, Zur Diskussion über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 79—81, 1907.

J. Stark, On the radiation of canal rays in hydrogen. Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 1907.

W. H. Bragg, On the ionization of various gases by the α particles of radium. No. 2. Phil. Mag. **13**, 333—357, 1907.

W. H. Bragg, The influence of the velocity of the α particle upon the

stopping power of the substance through which it passes. Phil. Mag. **13**, 507—516, 1907.

H. N. Mc Coy and **H. M. Goettsch,** Absorption of the α-rays of radium. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1555—1560, 1906.

E. Rutherford, Über Masse und Geschwindigkeit des von Radium und Aktinium ausgesandten α-Teilchens. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 1 bis 6, 1907.

R. Pohl, Bericht über die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 100—112, 1907.

P. Ewers, Stand der Forschung über die positiven Strahlen (Kanalstrahlen und α-Strahlen). II. α-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 78—100, 1907.

B. Kučera, Zur Zerstreuung der α-Strahlen in Metallen. Einige Bemerkungen zum Aufsatz des Herrn Edgar Meyer. Phys. Zeitschr. **8**, 103—107, 1907.

5. Die Ionen in Metallen.

F. Skaupny, Die Elektrizitätsleitung in verdünnten Amalgamen. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 560—566, 1907.

M. Dumermuth, Über die Widerstandsänderungen des Eisens durch longitudinale Magnetisierung verschiedener Art. 80 S. Diss. Zürich 1907.

G. Ercolini, Flessione e resistenza elettrica dei fili di rame. N. Cim. **13**, 5—14, 1907.

H. Zahn und **H. Schmidt,** Über Hall-Effekt und verwandte Erscheinungen bei einigen Heuslerschen Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 98—108, 1907.

K. Bädeker, Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. Ann. d. Phys. **22**, 749—766, 1907.

F. B. Crocker, Resistivity-temperature formulae for copper. Electrician **58**, 968—969, 1907.

N. Hesehus, Thermo- und Berührungselektrizität. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1—11, 1907.

M. Cantone, Sulla variazioni di resistenza nel campo magnetico. Rend. di Napoli **12**, 516—519, 1906.

W. Broniewski, Résistance électrique et dilatation des métaux. II. Journ. chim. phys. **5**, 57—80, 1907.

R. v. Haßlinger, Über das Wesen metallischer und elektrolytischer Leitung. Wien. Ber. **115**, 1521—1555, 1906.

R. S. Willows, Elektrischer Widerstand von Legierungen. Phys. Zeitschr. **8**, 173—176, 1907.

Sh. Sano, Theory of thermoelectricity. Proc. Tokyo Soc. **4**, 2—26, 1907.

A. Pochettino e **G. C. Trabacchi,** Sul modo comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti. N. Cim. **12**, 335—346, 1906.

E. Lecher, Bestimmung des Peltier-Effektes Konstantan-Eisen bei 20° C. Wien. Ber. **115**, 1505—1521, 1906.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

R. v. Haßlinger, Über das Wesen metallischer und elektrolytischer Leitung. Wien. Ber. **115**, 1521—1555, 1906.

E. Deußen, G. Heller und **O. Nötzel,** Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von N-Isatinnatrium und isatinsaurem Natrium. Chem. Ber. **40**, 1300 bis 1303, 1907.

J. J. van Laar, Über den Dissoziationsgrad gesättigter Lösungen eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln, und von Lösungen, welche im Teilungsgleichgewicht stehen. Zeitschr. f. phys. Chem **58**, 567—574, 1907.

A. Colson, Sur l'ionisation des sulfates chromiques. C. R. **144**, 637—639, 1907.

J. Gibson, On the relationship between concentration and electrolytic conductivity in concentrated aqueous solutions. Trans. Edinburgh Soc. **45**, 241—259, 1906.

F. Kohlrausch, Über den Temperaturgang des Leitvermögens einer Lösung. Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 630—631, 1907.

K. Drucker, Beweglichkeit von Ionen in Wasser. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 81—83, 1907.

A. Hantzsch und **K. S. Caldwell,** Über abnorm große Ionenbeweglichkeiten. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 575—584, 1907.

H. Jahn, Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 641—658, 1907.

G. A. Carse and **T. H. Laby,** A relation between the velocity and volume of organic ions in aqueous solutions. Proc. Cambr. Soc. **14**, 1—12, 1906.

G. Nordström, Überführungszahl konzentrierter Kalilauge. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 35—38, 1907.

W. S. Millar and **W. W. Taylor,** Electrolysis through precipitation films. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **26**, 447—463, 1906.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

N. Hesehus, Gegenwärtiger Stand der alten Frage nach der Ursache der Kontaktelektrizität. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 37—44, 1907.

K. E. Guthe and **C. L. von Ende,** Standard cells. Phys. Rev. **24**, 214 bis 221, 1907.

W. Block, Untersuchungen am stromliefernden Daniell-Element. Ann. d. Phys. **22**, 505—518, 1907.

G. Schulze, Spannungsgefälle an Aluminiumanoden. Ann. d. Phys. **22**, 543—558, 1907.

Th. W. Richards und **G. E. Behr jr.,** Die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen und der Einfluß von okkludiertem Wasserstoff. Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 301—349, 1907.

E. Brunner, Die kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 1—126, 1907.

L. Loimaranta, Über die Messung unzugänglicher Potentiale durch Potentialvermittler. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 33—34, 1907.
R. Abegg, Über Potentialvermittler. Bemerkungen zum vorstehenden Aufsatz. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 34—35, 1907.
G. Rosset, L'électrolyse des mélanges. Éclair. électr. **50**, 234—237, 301 bis 307, 339—346, 1907; **51**, 16—21, 49—55, 1907.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

O. Oliver, The density of the aether. Phil. Mag. **13**, 488—506, 1907.
O. Oliver, Modern views of the aether. Nat. **75**, 519—522, 1907.
A. H. Bucherer, On a new principle of relativity in electromagnetism. Phil. Mag. **13**, 413—420, 1907.
J. Farkas, Über das Postulat der Relativität. Phys. Zeitschr. **8**, 169—171, 1907.
A. Righi, Über die elektromagnetische Masse des Elektrons. Phys. Zeitschr. **8**, 161—169, 1907.
J. W. Nicholson, A general solution of the electromagnetic relations. Phil. Mag. **13**, 259—265, 1907.
L. de la Rive, On the introduction of Doppler's factor into the solution of the equations of the electron theory. Phil. Mag. **13**, 279—285, 1907.
G. A. Schott, On the electron theory of matter and on radiation. Phil. Mag. **13**, 189—213, 1907.
E. Lecher, Über das Ohmsche Gesetz und die Elektronentheorie. Wien. Ber. **116**, 49—60, 1907.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

G. Benischke, Elektrische Kraft und Durchschlagsfestigkeit in zwei hintereinander geschalteten Isolierstoffen. Elektrot. Zeitschr. **28**, 95—97, 1907.
E. Jona, Sulla rigidità dielettrica dell'aria liquida. Atti Assoc. elettrot. ital. **11**, 47—52, 1907.
L. Malclès, Recherches expérimentales sur les diélectriques solides. C. R. **144**, 264—266, 1907.
F. Emde, Elektrische Kraft und Durchschlagsfestigkeit in zwei hintereinander geschalteten Isolierstoffen. Elektrot. Zeitschr. **28**, 235, 1907.
G. Benischke, Erwiderung. Elektrot. Zeitschr. **28**, 235, 1907.
R. Nagel, Elektrische Kraft und Durchschlagsfestigkeit. Elektrot. Zeitschr. **28**, 235—236, 1907.
G. Benischke, Erwiderung. Elektrot. Zeitschr. **28**, 236, 1907.
W. Burstyn, Durchschlagsfestigkeit von Isolierstoffen. Elektrot. Zeitschr. **28**, 305, 1907.
G. Benischke, Durchschlagsfestigkeit von Isolierstoffen. Elektrot. Zeitschr. **28**, 305, 1907.

P. E. Shaw, On spark potentials in liquid dielectrics. Phil. Mag. **13**, 277 bis 279, 1906.

H. W. Fisher, Spark potentials in liquid dielectrics. Electrician **58**, 773, 1907.

A. Lampa, Über Rotationen im elektrostatischen Drehfelde. Ein Beitrag zur Frage der dielektrischen Hysteresis. Wien. Ber. **115**, 1659—1690, 1906.

R. Gans, Zur Theorie des Ferromagnetismus. 1. Mitteilung: Gibt es wahren Magnetismus? Ann. d. Phys. **22**, 481—504, 1907.

J. M. Baldwin, The behaviour of iron under small periodic magnetizing forces. Phil. Mag. **13**, 232—248, 1907.

H. Bouasse et Berthier, Sur les relations entre l'aimantation et la torsion. Premier mémoire. Variations de l'aimantation par la torsion. Ann. chim. phys. **10**, 199—228, 1907.

J. Kunz, Des propriétés magnétiques de l'hématite. Arch. sc. phys. et nat. **23**, 137—159, 1907. Neues Jahrb. f. Min. **100**, 62—83, 1907.

Rücker, Über die Größe der Koerzitivkraft bei stetiger und bei sprungweiser Magnetisierung. Elektrot. Zeitschr. **28**, 256—257, 1907.

T. H. Havelock, The electric or magnetic polarization of a thin cylinder of finite length by a uniform field of force. Proc. Roy. Soc. **79**, 31 bis 42, 1906.

E. Wedekind, Magnetochemische Untersuchungen. 1. Mitteilung. Die ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Bor, Antimon und Phosphor. Chem. Ber. **40**, 1259—1269, 1907.

J. C. Mc Lennan and C. S. Wright, On the susceptibility of mixtures of salt solutions. Phys. Rev. **24**, 276—284, 1907.

F. Piola, Dispositivo per lo studio dell'isteresi magnetica sotto l'azione di campi magnetici oscillanti. N. Cim. **12**, 369—380, 1906.

O. M. Corbino, L'isteresi magnetica del ferro per correnti di alta frequenza. Lincei Rend. **16**, 167—170, 1907.

L. Schames, Über die Abhängigkeit der Hysteresiswärme und der Permeabilität des Eisens von der Frequenz des Wechselfeldes. Ann. d. Phys. **22**, 448—468, 1907.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. H. Jeans, On the thermodynamical theory of radiation. Phil. Mag. **13**, 285—286, 1907.

J. H. Jeans, Bemerkungen zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. (Entgegnung auf die Kritik des Herrn Ehrenfest.) Phys. Zeitschr. **8**, 91—92, 1907.

F. Hasenöhrl, Zur Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. Ann. d. Phys. **22**, 791—792, 1907.

K. v. Mosengeil, Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. 56 S. Diss. Berlin 1906.

A. Einstein, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Plancksche Theorie der Strahlung usw." Ann. d. Phys. **22**, 800, 1907.

Foix, Théorie du rayonnement des manchons à incandescence. C. R. **144**, 685—687, 1907.

J. Rußner, Über die Licht- und Wärmeenergie von Glühlampen. Phys. Zeitschr. **8**, 120—123, 1907.

C. W. Waidner and **G. K. Burgess,** Preliminary measurements on temperature and selective radiation of incandescence lamps. Bull. Bur. of Standards **2**, 319—329, 1907.

F. Laporte et **R. Jouaust,** Influence de la température ambiante sur l'intensité lumineuse d'une lampe à incandescence. C. R. **144**, 688—689, 1907.

W. W. Coblentz, Bericht über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ultraroten Absorptionsspektren. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 7—77, 1907.

W. W. Coblentz, Radiation from selectively reflecting bodies. Phys. Rev. **24**, 307—320, 1907.

W. W. Coblentz, Über selektive Reflexion und anomale Dispersion. Phys. Zeitschr. **8**, 85—86, 1907.

H. C. Jones and **H. S. Uhler,** The absorption spectra of certain salts in aqueous solution as affected by the presence of certain other salts with large hydrating power. Amer. Chem. Journ. **37**, 126—195, 207 bis 274, 1907.

Th. Lyman, The absorption of some solids for light of extremly short wave-lengths. Astrophys. Journ. **25**, 45—52, 1907.

O. Schmidt, Beiträge zur Spektrochemie des Stickstoffs. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 513—540, 1907.

W. W. Coblentz, Radiometric investigations of infra-red absorption and reflection spectra. Bull. Bur. of Standards **2**, 457—478, 1906.

F. Cornu, Über Pleochroismus, erzeugt durch orientierenden Druck am blauen Steinsalz und Sylvin. Zentralbl. f. Min. **1907**, 166—168.

R. C. Maclaurin, On the intensity of light reflected from transparent substances. Proc. Roy. Soc. **79**, 18—30, 1906.

J. Amar, Sur la réfraction des corps. C. R. **144**, 482—485, 1907.

R. Kynast, Über die bei der Reflexion an isotropen, durchsichtigen Medien auftretenden Phasenverschiebungen. Ann. d. Phys. **22**, 726—748, 1907.

Fr. Drepper, Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation. (Vorläufige Mitteilung) Phys. Zeitschr. **8**, 86—87, 1907.

W. Voigt, Fragen der Kristallphysik. II. Über die Wirkung eines Magnetfeldes auf das optische Verhalten pleochroitischer Kristalle. Göttinger Nachr. **1906**, 507—524.

J. Becquerel, Sur la polarisation rotatoire magnétique aux environs des bandes d'absorption. Pouvoir magnétique des cristaux à la temperature de l'air liquide. C. R. **144**, 682—685, 1907.

J. Becquerel, Influence de la température sur l'absorption dans les cristaux. Phénomènes magnéto-optiques à la température de l'air liquide. C. R. **144**, 420—422, 1907.

G. Aeckerlein, Über eine Fundamentalfrage der Elektrooptik. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn W. Voigt. Phys. Zeitschr. **8**, 117—118, 1907.

G. Landini, Influenza della formalina sul potere rotatorio del glucosio in rapporto alla teoria della multirotazione. Lincei Rend. **16**, 52—58, 1907.

E. Fischer und **W. A. Jacobs,** Über die optisch-aktiven Formen des Serins, Isoserins und der Diaminopropionsäure. Chem. Ber. **40**, 1057—1070, 1907.

T. S. Patterson und **D. Thomson,** Über das Drehungsvermögen in Lösungen. Chem. Ber. **40**, 1243—1259, 1907.

11. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

J. Stark, Über Absorption und Fluoreszenz im Bandenspektrum und über ultraviolette Fluoreszenz des Benzols. Phys. Zeitschr. **8**, 81—85, 1907.

J. Stark, Ultraviolet fluorescence of benzene. Nat. **75**, 295, 1907.

J. de Kowalski, Essai d'une théorie de la phosphorescence et de la fluorescence. C. R. **144**, 566—269, 1907.

H. Becquerel, Phosphorescence des sels d'uranyle dans l'air liquide. C. R. **144**, 459—462, 1907.

H. Becquerel, Contribution à l'étude de la phosphorescence. C. R. **144**, 671—677, 1907.

V. M. Goldschmidt, Die Pyrolumineszenz des Quarzes. Naturw. Rundschau **21**, 99—100, 1907.

G. Eberhard, A spectroscopic investigation of Dr. G. Urbain's preparations of terbium. Astrophys. Journ. **24**, 309—332, 1906.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

M. Iklé, Träger des Linien- und Bandenspektrums der Elemente nach den Untersuchungen von J. Stark. Naturw. Rundschau **22**, 93—96, 105 bis 108, 117—120, 1907.

J. Stark, Zur Diskussion über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 79—81, 1907.

J. E. Purvis, The influence of a strong magnetic field on the spark spectra of titanium, chromium and manganese. Proc. Cambr. Soc. **14**, 41—84, 1906.

R. W. Wood, Ionisation and anomalous dispersion. Nat. **75**, 390—391, 1907.

G. A. Schott, Ionisation and anomalous dispersion. Nat. **75**, 461, 1907.

G. A. Schott, On the electron theory of matter and on radiation. Phil. Mag. **13**, 189—213, 1907.

J. Stark, On the radiation of canal rays in hydrogen. Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 1907.

G. F. Hull, An investigation of the influence of electrical fields upon spectral lines. Astrophys. Journ. **25**, 1—22, 1907.

R. Pohl, Bericht über die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 100—112, 1907.

J. Stark, Über Absorption und Fluoreszenz im Bandenspektrum und über ultraviolette Fluoreszenz des Benzols. Phys. Zeitschr. **8**, 81—85, 1907.

C. Fredenhagen, Die Temperaturstrahlung des Joddampfes. Phys. Zeitschr. **8**, 89—91, 1907.

M. Reinganum, Die Temperaturstrahlung des Joddampfes. Bemerkung zur Arbeit von Herrn Fredenhagen. Phys. Zeitschr. **8**, 182—183, 1907.

W. Ritz, Sur l'origine des spectres en séries. C. R. **144**, 634—636, 1907.

J. Hahn, On the structure of series of line-and band-spectra. Trans. Edinburgh Soc. **41**, 551—598, 1905.

R. Nasini und **F. Anderlini,** Spektroskopische Beobachtungen bei höchsten Temperaturen. Gazz. chim. **36**, 561—570, 1906.

Chr. Keller, Über die angebliche Verschiebung der Funkenlinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 209—232, 1906.

O. Schönrock, Zur Abhängigkeit der Breite der Spektrallinien vom Druck. Ann. d. Phys. **22**, 209—226, 1907.

O. v. Baeyer, Über die Struktur feinster Spektrallinien. Verh. D. Phys. Ges. **9**, 84—90, 1907.

P. Weiss et **A. Cotton,** Mesures du phénomène de Zeeman sur les raies bleues du zinc. C. R. **144**, 130—131, 1907.

B. Galitzin und **J. Willp,** Spektroskopische Untersuchungen. Mém. de l'Acad. de St. Pétersburg **17**, 112, 1906.

A. Dufour, Sur les spectres de l'hydrogène. Journ. de phys. **6**, 177—194, 1907.

J. Lohmeyer, Über die Bandenspektren von Quecksilberchlorid, -bromid und -jodid. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 367—383, 1906.

R. Derichsweiler, Die Bandenspektren der Kupferhaloide. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 401—417, 1907.

W. J. H. Moll, An investigation of some ultra-red metallic spectra. Proc. Amsterdam **9**, 544—548, 1907.

C. Cuthbertson and **E. P. Metcalfe,** On the refractive indices of gaseous potassium, zinc, cadmium, mercury, arsenic, selenium and tellurium. Phil. Trans. **207**, 135—148, 1906.

13. Röntgenstrahlen.

T. Alippi, Di un azione favorevole alla fluorescenza d'un tubo di Röntgen ed all emissione dei raggi X. N. Cim. **12**, 347—348, 1906.

F. Dessauer, Eine neue Anwendung der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 49—60, 1907.

J. D. van der Waals jr., Zur Frage der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **22**, 603—605, 1907.

W. Wien, Über die Berechnung der Impulsbreite der Röntgenstrahlen aus ihrer Energie. Ann. d. Phys. **22**, 793—797, 1907.

J. J. Thomson, On secondary Röntgen radiation. Proc. Cambr. Soc. **14**, 109—114, 1906.

A. S. Eve, Die Absorption der γ-Strahlen radioaktiver Substanzen. Phys. Zeitschr. **8**, 183—188, 1907.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

F. W. Clarke, H. Moissan, W. Ostwald, F. E. Thorpe, Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1907. Chem. Ber. **40**, 8—14, 1907. Ann. chim. phys. **10**, 5—12, 1907.

J. Traube, Valenz, Lichtbrechung und Volumen. Die Refraktionsstere. I. Chem. Ber. **40**, 130—139, 1907.

J. Traube, Volumen, Valenz und Lichtbrechung. Die Refraktions- und Volum-Stere. Chem. Ber. **40**, 723—733, 1907.

J. Traube, Volumen und Valenz. Atom und Elektron. Ann. d. Phys. **22**, 519—542, 1907.

A. Minet, Les poids atomiques, fonction du rang qu'ils occupent dans la série de leur valeur croissante. C. R. **144**, 428—330, 1907.

H. Erdmann, Die einfachsten Atomgewichte. Chem.-Ztg. **31**, 95—97, 128, 1907.

A. Gutbier und **F. Flury**, Die Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente. Journ. f. prakt. Chem. **76**, 99—103, 1907.

H. Pellat, Sur la constitution de l'atome. C. R. **144**, 480—482, 1907.

Landolt, Über Gewichtsänderungen bei der Elektrolyse einer Kadmiumjodidlösung mit Wechselströmen. Berl. Ber. 1907, 93.

H. C. Jones and **H. S. Uhler**, The absorption spectra of certain salts in aqueous solution as affected by the presence of certain other salts with large hydrating power. Amer. Chem. Journ. **37**, 126—195, 1907.

W. W. Coblentz, Bericht über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ultraroten Absorptionsspektren. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 7—77, 1907.

J. F. Norris, On the elementary nature and atomic weight of tellurium. Chem. News **95**, 54—55, 1907. Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1675 bis 1684, 1906.

G. P. Baxter and **F. B. Coffin**, A revision of the atomic weight of cobalt. Fourth paper. The analysis of cobaltous chloride. Chem. News **95**, 76—78, 86—87, 1907.

Ch. G. Barkla, The atomic weight of nickel. Nat. **75**, 368, 1907.

F. E. Hackett, The atomic weight of nickel. Nat. **75**, 535, 1907.

F. F. Mathers, Eine Studie über das Atomgewicht des Indiums. Chem. Ber. **40**, 1220—1234, 1907.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

Landolt, Über Gewichtsänderungen bei der Elektrolyse einer Kadmiumjodidlösung mit Wechselströmen. Berl. Ber. **1907**, 93.

G. Schulze, Spannungsgefälle an Aluminiumanoden. Ann. d. Phys. **22**, 543—558, 1907.

Ch. Couchet und **G. Némirowsky**, Elektrolyse von geschmolzenem Natriumnitrat. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 115—117, 1907.

E. Müller, Über passives Kupfer, bezw. das anodische Verhalten des Kupfers in Natronlauge. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 133—145, 1907.

T. S. Price und **G. H. B. Dudge**, Die elektrolytische Zinkfüllung unter Anwendung rotierender Elektroden. Elektrochem. Zeitschr. **13**, 233 bis 237, 1907.

F. Fischer und **K. Massenez**, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 229—255, 1907.

J. L. R. Hayden, Alternating-current electrolysis. Electrician **58**, 969 bis 972, 1907.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

P. J. Kirkby, Chemical effects of the electric discharge in rarefied hydrogen and oxygen. Phil. Mag. **13**, 289—312, 1907.

A. Grau und **F. Ruß,** Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen. Wien. Ber. **115**, 1571—1656, 1906.

E. Warburg und **G. Leithäuser,** Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft. Berl. Ber. **1907**, 229—234.

M. Berthelot, Über die chemischen Wirkungen des Radiums. Liebigs Ann. **351**, 504—509, 1907.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

F. Alefeld, Eine neue Lichtwirkung und ihre photographische Anwendung. Chem.-Ztg. **30**, 1087—1090, 1127—1128, 1906.

G. A. Rankin, Action of light on sulphur. Journ. phys. chem. **19**, 1—8, 1907.

J. Plotnikow, Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff. Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 214—244, 1907.

E. Demole, Contribution à l'étude de l'image latente photographique. C. R. **144**, 565—567, 1907.

J. Dewar and **H. O. Jones,** On a new iron carbonyl and on the action of light and heat on the iron carbonyls. Proc. Roy. Soc. **79**, 66—80, 1907.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

P. Gruner, Aperçu général de la théorie de la désaggregation radioactive de la matière. Arch. sc. phys. et nat. **23**, 5—25, 113—128, 1907.

A. Righi, Les transformations atomiques des corps radioactifs. Arch. sc. phys. et nat. **23**, 247—264, 1907.

Lord Kelvin, An attempt to explain the radioactivity of radium. Phil. Mag. **13**, 313—316, 1907.

J. Joly, Radium and geology. Nat. **75**, 294—295, 1907.

J. Joly, Radium and geology. Nat. **75**, 341—342, 1907.

W. J. Sollas, Radium and geology. Nat. **75**, 319, 1907.

19. Wärme und Strahlung aus aktiven Stoffen.

P. Ewers, Stand der Forschung über die positiven Strahlen (Kanalstrahlen und α-Strahlen). II. α-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 78—100, 1907.

E. Rutherford, Über Masse und Geschwindigkeit des von Radium und Aktinium ausgesandten α-Teilchens. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 1—6, 1907.

B. Kučera, Zur Zerstreuung der α-Strahlen in Metallen. Einige Bemerkungen zum Aufsatz des Herrn Edgar Meyer. Phys. Zeitschr. 8, 103—107, 1907.

W. H. Bragg, On the ionization of various gases by the α particles of radium. No. 2. Phil. Mag. **13,** 333—357, 1907.

W. H. Bragg, The influence of the velocity of the α particle upon the stopping power of the substance through which it passes. Phil. Mag. **13,** 507—516, 1907.

P. Dobler, Über die Sekundärstrahlung, welche entsteht, wenn die β-Strahlen des Radiums dünne Metallschichten treffen, und den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der primären Strahlen, Schichtdicke und Intensität der Sekundärstrahlen. Ann. d. Phys. **22,** 227—245, 1907.

A. S. Eve, Die Absorption der γ-Strahlen radioaktiver Substanzen. Phys. Zeitschr. **8,** 183 - 188, 1907.

A. S. Eve, Über das Verhältnis der Aktivitäten von Radium und Thor, gemessen durch ihre γ-Strahlung. Phys. Zeitschr. **8,** 188—190, 1907.

H. N. Mc Coy and **H. M. Goettsch,** Absorption of the α-rays of radium. Journ. Amer. Chem. Soc. **28,** 1555—1560, 1906.

H. M. Goettsch, Absorption coefficients of uranium compounds. Journ. Amer. Chem. Soc. **28,** 1541—1555, 1906.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften aktiver Stoffe.

St. Meyer und **E. v. Schweidler,** Zur Charakteristik der aktiven Bestandteile des Radiobleis. Lieben-Festschrift 1906, 402—409.

St. Meyer und **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. VIII. Mitteilung: Über ein radioaktives Produkt aus dem Aktinium. Wien. Anz. 1907, 81.

G. A. Blanc, La costante di disintegrazione del radiotorio. Lincei Rend. **16,** 291—296, 1907.

M. Levin, Über einige Eigenschaften des Uraniums und Aktiniums. Phys. Zeitschr. **8,** 129—133, 1907.

St. Meyer und **E. v. Schweidler,** Nachtrag zu unserem Bericht über die Endglieder der Radiumzerfallsreihe (Radioblei). Jahrb. d. Rad. u. El. **4,** 112—113, 1907.

O. Hahn, Ein neues Zwischenprodukt im Thorium. Chem. Ber. **40,** 1462 bis 1469, 1907.

B. B. Boltwood, Über die letzten Zerfallsprodukte der radioaktiven Elemente. II. Die Zerfallsprodukte des Urans. Phys. Zeitschr. **8,** 97—103, 1907.

H. L. Bronson, The effect of temperature on the activity of radium and its transformation products. Proc. Roy. Soc. **78,** 494—500, 1906. Chem. News **95,** 39—42, 1907.

A. Battelli, A. Occhialini e **S. Chella,** Untersuchungen über Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **8,** 65—68, 1907. N. Cim. **12,** 281—292, 1906.

21. Radioaktive Umwandlung.

P. Gruner, Bemerkungen zu der Arbeit: „Über den Zerfall von Radium *A*, *B* und *C*, II. Mitteilung von Herrn H. W. Schmidt". Ann. d. Phys. **22**, 399—400, 1907.

B. B. Boltwood, Über die letzten Zerfallsprodukte der radioaktiven Elemente. II. Die Zerfallsprodukte des Urans. Phys. Zeitschr. **8**, 97—103, 1907.

O. Hahn, Ein neues Zwischenprodukt im Thorium. Chem. Ber. **40**, 1462 bis 1469, 1907.

22. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

R. Pohl, Bericht über die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 100—112, 1907.

W. H. Bragg, On the ionization of various gases by the α particles of radium. No. 2. Phil. Mag. **13**, 333—357, 1907.

U. Grassi, La conduttività dell'acqua disareata in presenza delle emanazioni del'radio. Lincei Rend. **16**, 179—183, 1907.

M. Berthelot, Über die chemischen Wirkungen des Radiums. Lieb. Ann. **351**, 504—509, 1907.

23. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

N. R. Campbell and **A. Wood,** The radioactivity of the alkali metals. Proc. Cambr. Soc. **14**, 15—21, 1906.

R. J. Strutt, An occurrence of helium in the absence of radioactivity. Nat. 75, 390, 1907.

C. Engler und **H. Sieveking,** Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sedimente. Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 1—25, 1907.

A. Schmidt, Über die Radioaktivität einiger Süßwasserquellen des Taunus. III. Phys. Zeitschr. **8**, 107—112, 1907.

F. Henrich, Untersuchungen über die Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **8**, 112—114, 1907.

J. v. Sury, Über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen. Diss. Freiburg (Schweiz) 1906.

O. Scarpa, Sulla radioattività delle lave del Vesuvio. Lincei Rend. **16**, 44—51, 1907.

G. A. Blanc, On the radioactive matter in the earth and the atmosphere. Phil. Mag. **13**, 378—381, 1907.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

4. Band. Jahr 1907. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Die negative und die positive Elektrizität in der Spektralanalyse.[1])

Von **J. Stark.**

Meine Herren, Ihr Vorsitzender Herr Prof. Wind hat an mich die Einladung gerichtet, hier vor Ihnen über spektralanalytische Untersuchungen einen Vortrag zu halten. Es ist mir eine Ehre, dieser Einladung Folge zu leisten. Gestatten Sie mir indes, daß ich die Grenzen des Gegenstandes für meinen Vortrag etwas weiter wähle und auch kurz spreche von den spektral-analytischen Untersuchungen, an welche meine eigenen angeknüpft haben.

Nach der elektromagnetischen Theorie sind die Lichtschwingungen in einem Medium Schwingungen elektrischer Kraftlinien. Den Ursprung elektrischer Kraftlinien verlegen wir in elektrische Ladungen, in positive und negative Elektrizitätsmengen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Elektrizität, sowohl die positive wie die negative, eine atomistische Struktur besitzt, daß eine Elektrizitätsmenge ein ganzes Vielfaches eines elektrischen Elementarquantums ist. Die Quellpunkte elektrischer Kraftlinien sind demnach im letzten Grunde die elektrischen Elementarquanta; die in einem Medium verlaufenden Lichtschwingungen haben ihren Ursprung in Schwingungen elektrischer Elementarquanten.

Wie die Untersuchung der elektrischen Erscheinungen in Gasen lehrt, lassen sich von allen Arten chemischer Atome negative Elementarquanta abtrennen, deren Masse nur ein kleiner Bruchteil der Masse des Wasserstoffatoms ist. Ein solches negatives Elementarquantum, für welches das Verhältnis von Ladung zur Masse $1{,}7 \cdot 10^7$ beträgt, nennen

1) Vortrag, gehalten auf dem Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres in Leiden, 6. April 1907.

wir negatives Elektron. Der Rest des chemischen Atoms, welcher nach der Abtrennung eines negativen Elektrons verbleibt, besitzt eine positive Ladung; wir nennen ihn darum positives Atomion. Die Untersuchung der Kanalstrahlen hat gezeigt, daß die an die positiven Elementarquanta geknüpfte Masse immer die Größe derjenigen des neutralen chemischen Atoms hat; ein positives Elementarquantum, das von der Masse eines chemischen Atoms losgetrennt ist und analog dem negativen Elektron eine sehr kleine Masse besitzt, tritt in den elektrischen Erscheinungen in Gasen nicht auf. Das Studium dieser Erscheinungen hat also hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der chemischen Atome folgende Resultate ergeben. Im chemischen Atom ist positive und negative Elektrizität enthalten; von dem chemischen Atom kann ein positives Elementarquantum nicht abgetrennt werden; ein negatives Elementarquantum von sehr kleiner Masse, das negative Elektron, kann von allen chemischen Atomen abgetrennt werden. Ob in dem positiv geladenen Atomrest, dem Atomion, außer der positiven Ladung noch negative Elementarquanta vorhanden sind, darauf haben die elektrischen Erscheinungen in Gasen keine Antwort gegeben.

Einen anderen Weg zur positiven und negativen Elektrizität im chemischen Atom eröffnet uns die Spektralanalyse. Sie lehrt uns zunächst die Tatsache, daß die chemischen Atome die Ausgangspunkte von Lichtschwingungen sind, deren Struktur oder Spektrum für die einzelne Art chemischer Atome charakteristisch ist. Da wir den Ursprung dieser Schwingungen in periodischen Beschleunigungen von elektrischen Elementarquanten zu suchen haben, so sind aus jener Tatsache zwei Folgerungen zu ziehen, nämlich erstens, daß in den chemischen Atomen elektrische Elementarquanta enthalten sind, und zweitens, daß die relative Lage und Bewegung dieser Elementarquanta charakteristisch ist für eine jede Art chemischer Atome.

Bevor wir indes die speziellen Erfahrungen der Spektralanalyse dazu auswerten, einen Aufschluß zu gewinnen über die positive und negative Elektrizität im chemischen Atom, sei kurz von den Resultaten über die Struktur der Spektra der chemischen Elemente die Rede.

Die Zahl der Spektrallinien, welche wir von einem chemischen Element erhalten können, ist im allgemeinen außerordentlich groß. Es ist indes gelungen, sie zu Gruppen zusammen zu ordnen. Dies ist zunächst geschehen unter dem Gesichtspunkt ihres Verhaltens gegen eine Änderung der Temperatur. Gewisse Linien eines chemischen Elementes sind intensiv bei niedriger, kaum sichtbar bei hoher Temperatur; bei anderen Linien ist das Umgekehrte der Fall. Demgemäß

sprachen Plücker und Hittorf von einem Spektrum erster und zweiter Ordnung. Als weiterer Gesichtspunkt für die Gruppierung der Spektrallinien drängte sich schon früh bei einigen Elementen ihre relative Lage auf. In gewissen Spektren erster Ordnung oder niedriger Temperatur ordnen sich in einzelnen bandartigen Gruppen viele Linien zusammen. Man sprach demgemäß von Bandenspektren und diese Bezeichnung wird in neuerer Zeit allgemein auf die Spektra erster Ordnung oder niedriger Temperatur angewendet; mit der Bezeichnung Linienspektra werden dagegen in der Regel die Spektra zweiter Ordnung oder hoher Temperatur gemeint. Dieses Spektrogramm (Tafel I, Fig. 1) zeigt fast ausschließlich nur die Banden des Stickstoffs ohne dessen Linien. In den Spektren zweiter Ordnung oder hoher Temperatur schien die Anordnung der Linien zunächst regellos zu sein. Indes ist es Rydberg und Kayser und Runge bei einer Anzahl von Elementen gelungen, die Spektrallinien in einzelne Gruppen oder Serien von gesetzmäßigem Bau zu ordnen und die Linien einer Serie in einer analytischen Formel zusammen zu fassen. Was von ihnen für mehrere Elemente nachgewiesen wurde, trifft wahrscheinlich für alle Linienspektra zu, nämlich, daß sich alle Linien derselben restlos in einzelne Serien einordnen lassen. Es dürfte darum gerechtfertigt sein, die Spektra zweiter Ordnung, die zumeist Linienspektra genannt werden, mit der Bezeichnung Serienspektra zu belegen. Indem wir den Unterschied der Spektra erster und zweiter Ordnung hinsichtlich der Temperatur zurücktreten lassen, bringen wir in den neuen Bezeichnungen „Bandenspektrum" und „Serienspektrum" den Unterschied in der Struktur zum Ausdruck. Die Formel für die Anordnung von Linien in einer Serie ist nämlich prinzipiell verschieden von der Formel, welche Deslandres für die Anordnung von Linien in einer Bande gegeben hat.

Über die Struktur einer Serie sind rein empirisch bis jetzt folgende Resultate erhalten worden. Die Glieder einer Serie sind im allgemeinen nicht einfache Linien, sondern sie setzen sich aus mehreren Linien, Komponenten, zusammen. Besitzt ein Glied einer Serie zwei intensive Komponenten, so nennen wir es ein Duplet; sind drei lichtstarke Komponenten vorhanden, so sprechen wir von einem Triplet, und die ganze Serie heißt dann eine Duplet- oder eine Tripletserie. Einzelne Komponenten eines Seriengliedes können von lichtschwachen Linien begleitet sein, diese heißen dann Trabanten oder Satelliten. Das Serienspektrum eines chemischen Elementes umfaßt im allgemeinen mehrere Serien; ist in ihm eine Dupletserie vorhanden, so sind

in der Regel auch zwei weitere Dupletserien vertreten; die drei Serien werden nach Kayser und Runge Hauptserie, erste und zweite Nebenserie genannt. Ebenso treten zumeist Tripletserien in doppelter Zahl als erste und zweite Nebenserie auf. Und wir kennen Serienspektra von einigen Elementen, welche gleichzeitig drei Dupletserien, zwei Tripletserien und auch andere Linien umfassen, die nicht zu Duplets oder Triplets gehören. Als typisches Beispiel einer Serie sehen Sie hier die bekannte Linienserie des Wasserstoffes (Tafel I, Fig. 2). Sie ist eine erste Nebenserie von Duplets; die hier als einzelne Linien erscheinenden Serienglieder bestehen in Wirklichkeit aus zwei Komponenten, deren Wellenlängen sehr wenig voneinander verschieden sind. Als Beispiel für das gleichzeitige Auftreten zweier Tripletserien sehen Sie hier die erste und zweite Nebenserie des Zinks (Tafel I, Fig. 3). Helium besitzt drei Serien von Duplets und drei Serien von scheinbar einzelnen Linien, die wahrscheinlich aus mehreren Komponenten bestehen. Hier sehen die Linien der sechs Serien des Heliums im sichtbaren Spektrum regellos gemischt (Tafel I, Fig. 4).

Die empirisch gewonnenen Resultate über die Struktur der Banden- und Serienspektra haben wir nun in Zusammenhang zu bringen mit der aus der elektromagnetischen Theorie gezogenen Folgerung, daß die Spektrallinien ihren Ursprung haben in Schwingungen von positiven oder negativen Elementarquanten, daß also elektrische Elementarquanta die Emissionszentra der Spektrallinien sind. Wir haben zunächst zu fragen, ob die Banden- und Serienlinien positive oder negative Elementarquanta zu Emissionszentren haben. Auf Grund der Theorie von Herrn Lorentz kann diese Frage experimentell beantwortet werden, indem der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Lage der Spektrallinien und damit auf die Schwingungen ihrer elektrischen Emissionszentra untersucht wird. Dies hat Herr Zeeman getan. Nach seinen Resultaten und denen anderer Forscher erfährt eine Serienlinie durch das Magnetfeld eine Zerlegung, indem die Linie sich in Komponenten teilt, welche eine größere Schwingungsdauer, und in Komponenten, welche eine kleinere Schwingungsdauer haben als die ungeänderte Linie. Beobachtet man diese Komponenten in der Richtung der magnetischen Kraftlinien, so erscheinen die verzögerten Komponenten links zirkular polarisiert, die beschleunigten Komponenten rechts zirkular polarisiert. Hieraus kann man nach der Theorie von Herrn Lorentz folgern, daß die Emissionszentren der Serienlinien negative elektrische Elementar-

quanta im chemischen Atom sind. Weiter läßt sich aus der Größe der Änderung der Schwingungsdauer durch das Magnetfeld das Verhältnis von elektrischer Ladung zur Masse dieser emittierenden negativen Elementarquanten berechnen. Für dieses Verhältnis ergibt sich der gleiche Wert, wie er für die negativen Elektronen gefunden wurde, welche als Kathodenstrahlen in Gasen auftreten. Die Untersuchung des Zeeman-Effektes führt somit zu dem Resultat, daß die Emissionszentren der Serienlinien negative Elektronen in den chemischen Atomen sind. Und zwar zeigen alle bis jetzt untersuchten Serienlinien eine magnetische Zerlegung. Dagegen konnte bis jetzt noch keine Bandenlinie magnetisch zerlegt werden. Man könnte versucht sein, dies abweichende Verhalten der Bandenlinien durch die Hypothese zu erklären, daß die Bandenlinien positive Elementarquanta zu Emissionszentren haben, die eine so große Masse besitzen, daß die magnetische Beeinflussung ihrer Schwingungen unmeßbar klein bleibt. Indes ist dieses nicht die einzig mögliche Hypothese zur Erklärung des Fehlens der magnetischen Zerlegung der Bandenlinien. Es ist auch möglich, daß die Bandenlinien ebenso wie die Serienlinien negative Elektronen zu Emissionszentren haben; indes mögen die negativen Elektronen, welche Bandenlinien emittieren, nicht frei um ihre Gleichgewichtslage schwingen, sondern in zwangsläufiger Bewegung nur einen Freiheitsgrad besitzen. Wie dem aber auch sei, jedenfalls hat nach den positiven Resultaten über den Zeeman-Effekt auch die Spektralanalyse für das Atominnere eine Dissymmetrie zwischen der positiven und der negativen Elektrizität enthüllt. Analog wie in den elektrischen Erscheinungen in Gasen wohl die negative Elektrizität mit sehr kleiner Masse von dem chemischen Atom abgetrennt werden kann, nicht aber die positive Elektrizität, so führt auch im Innern des chemischen Atoms nur die negative, nicht die positive Elektrizität Schwingungen mit sehr kleiner Masse aus.

Wir können auf Grund des Zeeman-Effektes noch einen Schritt vorwärts tun in der Erkenntnis über die negativen Elektronen im chemischen Atom. Vermögen gleichartige negative Elektronen frei um ihre Gleichgewichtslage im Atom zu schwingen, so muß bei Beobachtung normal zu den magnetischen Kraftlinien die Serienlinie in drei Komponenten zerlegt erscheinen. Nun werden in der Tat gewisse Serienlinien in Triplets zerlegt, andere Serienlinien dagegen werden in mehr Komponenten zerlegt. Dies ist aus den Figg. 1 und 2 ersichtlich; sie zeigen die magnetische Zerlegung der Linien der ersten und zweiten Nebenserie von Duplets und Triplets.

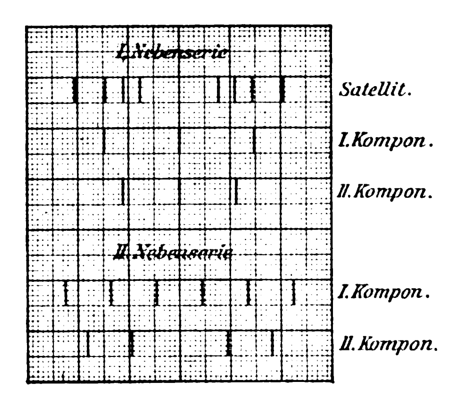


Fig. 1. Magnetische Zerlegung der Nebenserien von Duplets.

Aus dem Auftreten der komplizierteren Zerlegung von Serienlinien ist nach Herrn Lorentz zu folgern, daß im Atom mehrere Gruppen gleichartiger Elektronen miteinander verkoppelt sind, in der

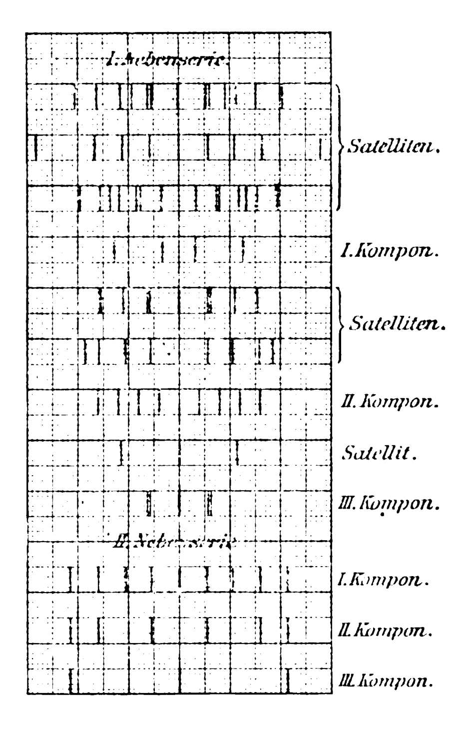


Fig. 2. Magnetische Zerlegung der Nebenserien von Triplets.

Weise, daß für die schwingenden negativen Elektronen mehr als drei Freiheitsgrade geschaffen werden.

Bei dieser Folgerung müssen wir zunächst Halt machen in der theoretischen Verwertung des Zeeman-Effektes zur Erkenntnis der elektrischen Struktur des chemischen Atoms. Für ein weiteres experimentelles Vordringen bietet sich ein anderer Weg in dem Studium der Tatsache, daß das Spektrum eines Elementes im allgemeinen mehrere Banden und mehrere verschiedene Serien enthält. Erinnern wir uns hierzu an die Tatsache, daß in einem elektrisch leitenden und leuchtenden Gase gleichzeitig mindestens drei Arten von Individuen vorkommen, nämlich erstens neutrale Atome, zweitens positive Atomionen, d. h. Atome, welche ein negatives Elektron oder mehrere Elektronen verloren, drittens Atome, welche ein negatives Elektron sich angelagert und somit eine negative Gesamtladung angenommen haben. Die Kombination dieser Tatsachen legt uns die Frage nahe nach dem Träger der emittierten Banden und Serien, also nach den Individuen, welchen die emittierenden Gruppen negativer Elektronen als Teile angehören. Besitzt der Träger eines Spektrums eine elektrische Gesamtladung, so läßt sich dies auf folgende Weise feststellen. Man erteilt dem elektrisch geladenen Träger des Spektrums durch ein starkes elektrisches Feld in einem verdünnten Gas eine große Geschwindigkeit v und beobachtet die emittierten Spektrallinien in der Richtung der Geschwindigkeit und senkrecht dazu. Die Wellenlänge λ der Spektrallinien erscheint dann für die zwei Beobachtungsrichtungen um den Betrag $\Delta\lambda = \lambda \cdot \frac{v}{c}$ geändert, wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Eine solche Änderung der Wellenlänge ist gemäß dem Dopplerschen Prinzip zu erwarten.

Diese Idee, den Doppler-Effekt zur Ermittlung der Träger von Spektren zu verwenden, läßt sich in folgender Weise realisieren. Ein starkes elektrisches Feld zur Beschleunigung von Massenteilchen, die eine elektrische Gesamtladung besitzen, ist an der Kathode des sogenannten Glimmstromes in einem verdünnten Gase vorhanden. Hier sehen Sie den Glimmstrom in Wasserstoff und in Helium (Demonstration). Hier vorn an der Kathode ist in der sogenannten ersten Kathodenschicht die elektrische Kraft beträchtlich groß, sie nimmt nach der sogenannten negativen Glimmschicht zu ab und ist in dieser selbst nur wenig von Null verschieden. Hinter der durchlöcherten Kathode ist die elektrische Kraft ebenfalls Null. Die elektrische Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und der nega-

tiven Glimmschicht, der sogenannte Kathodenfall, kann durch geeignete Wahl des Gasdruckes und der Stromstärke von einigen Hunderten Volt bis zu 100000 Volt erhöht werden. Befindet sich nun in der negativen Glimmschicht ein Teilchen mit der Ladung ε und der Masse μ, so wird es, je nach dem es negativ oder positiv ist, von der Kathode fort, oder auf die Kathode zu getrieben. Hat es bei seinem Austritt aus dem Felde der elektrischen Kraft die Spannungsdifferenz ΔV durchlaufen und ist die hierbei geleistete Arbeit restlos in kinetische Energie des Teilchens verwandelt worden, so beträgt dessen Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{2 \frac{\varepsilon}{\mu} \Delta V}.$$

Ein elektrisch geladenes Teilchen von großer Geschwindigkeit heißt elektrischer Strahl. Wir können demnach die Bewegung elektrisch geladener Teilchen vor der Kathode des Glimmstromes auch in folgender Weise beschreiben. Aus der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes laufen von der Kathode fort negativ geladene Strahlen, die sogenannten Kathodenstrahlen; auf die Kathode zu laufen positiv geladene Strahlen, genannt Kanalstrahlen, weil man sie durch Kanäle hinter die Kathode aus dem Kraftfeld austreten lassen kann. Die Kathodenstrahlen sind auf ihre elektrische Ladung, magnetische und elektrische Ablenkbarkeit und Geschwindigkeit hin von vielen Seiten untersucht und als freie negative Elektronen charakterisiert worden; für die Kanalstrahlen hat diese Aufgabe W. Wien gelöst und gezeigt, daß die Masse des Kanalstrahlenteilchens gleich derjenigen des Atoms des betreffenden Gases ist. Das ist die elektrische Seite der Kathoden- und Kanalstrahlen. Die spektralanalytische Untersuchung des von ihnen durchlaufenen Gases hat zunächst bei orthogonaler Stellung von Strahlenrichtung und Beobachtungsrichtung folgende Resultate ergeben. In der negativen Glimmschicht erscheint gleichzeitig intensiv das Bandenspektrum und wenig intensiv das Serienspektrum. Ein Beispiel hierfür liefert dieses an Wasserstoff aufgenommene Spektrogramm, hier sehen Sie die Wasserstoffserie $H\beta$, $H\gamma$ usw. und dazwischen die feinen Linien des Bandenspektrums (Tafel I, Fig. 5). In dem Kanalstrahlenraum hinter der Kathode erscheinen ebenfalls gleichzeitig das Serien- und das Bandenspektrum, wie Sie es hier wieder an dem Beispiel des Wasserstoffes sehen (Tafel I, Fig. 6). Nur ist jetzt das Serienspektrum relativ intensiver. Und ebenso erscheinen in der ersten Kathodenschicht nebeneinander das Banden- und Serienspektrum. Es kommt hier in

dem starken elektrischen Feld sowohl der Träger des Banden-, wie des Serienspektrums vor. Diese Tatsache ist wichtig. Denn sie liefert uns die Möglichkeit, den Trägern dieser Spektra eine große Geschwindigkeit zu erteilen, vorausgesetzt, daß sie eine elektrische Gesamtladung besitzen. An den Spektrallinien der ersten Kathodenschicht oder des Kanalstrahlenraumes hinter der Kathode muß dann bei Variation der Beobachtungsrichtung der Doppler-Effekt festzustellen sein. Die experimentelle Untersuchung lieferte folgende Resultate. Zuerst sei über das Verhalten der Serienlinien berichtet. Wir wollen diese zunächst an den Kanalstrahlen beobachten. Läßt man diese hierbei orthogonal zur Beobachtungsrichtung verlaufen, so erscheinen die Serienlinien an ihrer bekannten Stelle im Spektrum, wie es hier dieses Prismenspektrogramm von der Wasserstoffserie zeigt (Tafel I, Fig. 6). Läßt man die Kanalstrahlen auf den Spalt des Spektrographen zulaufen, so erscheinen die Serienlinien in schwächerer Intensität wieder an ihrer richtigen Stelle im Spektrum, gleichzeitig aber tritt auf ihrer violetten Seite ein breiter verwaschener Streifen auf, wie Sie es hier bei diesem Spektrogramm besonders gut an H ε sehen können (Tafel I, Fig. 7). Lassen wir drittens die Kanalstrahlen unter 45^0 vom Spalt des Spektrographen fortlaufen, so erscheinen die Serienlinien in geringer Intensität ebenfalls wieder an ihrer richtigen Stelle, außerdem aber zeigt sich nunmehr auf ihrer roten Seite ein breiter verwaschener Streifen, wie es in diesem Spektrogramm am besten bei $H\varepsilon$ und $H\zeta$ zu sehen ist (Tafel I, Fig. 8). Die Lage des Streifens, welcher in den Kanalstrahlen die Serienlinien begleitet, hängt also ab von der Orientierung der Beobachtungsrichtung in bezug auf die Richtung der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Es erscheint demnach gerechtfertigt, in dem Auftreten dieses Streifens einen Doppler-Effekt zu sehen und die Emission der Streifen den Kanalstrahlenteilchen selbst zuzuordnen. Als Träger der Serienlinien haben wir demnach die Kanalstrahlenteilchen anzusehen; diese sind positive Atomionen oder chemische Atome, welche ein negatives Elektron oder mehrere verloren haben; in dem elektrischen Feld vor der Kathode haben sie eine große Geschwindigkeit erhalten und, während sie diese hinter der Kathode ganz oder zum Teil beibehalten, emittieren sie ein Serienspektrum. Das gleichzeitige Auftreten von ruhender Intensität der Serienlinien in dem Kanalstrahlenraum hat nichts Befremdliches an sich. Wir haben es positiven Atomionen zuzuordnen, welche hinter der Kathode in dem Kanalstrahlenraum durch die Einwirkung der primären Kanalstrahlen und der von diesen erzeugten sekundären

Kathodenstrahlen zur Lichtemission angeregt wurden, ohne gleichzeitig in irgendeiner Richtung eine beträchtliche Geschwindigkeit zu erhalten.

Beobachten wir nun die Serienlinien in der negativen Glimmschicht; in diese können von der Kathode weg mit großer Geschwindigkeit Teilchen getrieben werden, welche eine negative Gesamtladung besitzen. Wie wir hier auch die Beobachtungsrichtung orientieren mögen, immer erhalten wir hier die Serienlinien in ruhender, niemals in bewegter Intensität. Daß hier der Doppler-Effekt bei den Serienlinien fehlt, erklärt sich daraus, daß ihre Träger keine negative Gesamtladung haben; daß die ruhenden Serienlinien in der ersten Kathodenschicht auftreten, besagt, daß hier ebenfalls wie in dem Kanalstrahlenraum positive Atomionen durch eine äußere Einwirkung (Kathodenstrahlen) zur Emission ihres Serienspektrums angeregt werden, ohne gleichzeitig eine beträchtliche Geschwindigkeit zu erhalten.

Der charakterisierte Doppler-Effekt wurde bis jetzt an den Kanalstrahlen in Wasserstoff, Stickstoff, in Dampf von Kalium und Quecksilber und in Kohlenstoff enthaltenden chemisch zusammengesetzten Gasen festgestellt. Es wurde allgemein das Resultat erhalten, daß die Serienlinien oder auch die Linien hoher Temperatur den Doppler-Effekt zeigen. Der Träger der Serienlinien besitzt demnach eine positive Gesamtladung, er stellt ein chemisches Atom dar, welches ein negatives Elektron oder mehrere negative Elektronen verloren hat.

Anders ist die Frage nach dem Träger der Bandenlinien zu beantworten. Mag man diese an der ersten Kathodenschicht oder an dem Kanalstrahlenraum hinter der Kathode beobachten, in jedem Fall nimmt man zwar eine ruhende Intensität der Bandenlinien wahr, aber in keinem Falle eine bewegte Intensität. Aus diesem Fehlen des Doppler-Effektes ist zu folgern, daß der Träger der Bandenlinien weder eine negative noch eine positive Gesamtladung besitzt, daß er also elektrisch neutral ist. Man mag darum versucht sein, in dem Träger der Bandenlinien das elektrisch neutrale chemische Atom zu sehen, das in einem stabilen Gleichgewicht seiner Teile sich befindet. Dies ist jedoch aus einigen Gründen wenig wahrscheinlich. Mehr Wahrscheinlichkeit besitzt die Hypothese, daß das Bandenspektrum von dem elektrisch neutralen System „positives Atomion-negatives Elektron“ emittiert wird, wenn es bei seiner Rückbildung zum innerlich stabilen chemisch neutralen Atom eine Reihe von Reaktionsphasen durchläuft. Wie dem aber auch sei, jedenfalls lehrt uns das Auftreten des Doppler-Effektes im Serienspektrum, sein Fehlen im Bandenspektrum,

daß die beiden Spektra nicht von einem und demselben Träger, sondern von verschiedenartigen Trägern emittiert werden.

Bevor wir nun zur Beantwortung der Frage übergehen, ob bei einem und demselben chemischen Element verschiedene Serien zu Trägern Atomionen von verschieden großer elektrischer Ladung haben, wollen wir uns in einem kurzen Exkurs die Bedingung klarmachen, die erfüllt sein muß, damit der Doppler-Effekt bei einer Serienlinie an den Kanalstrahlen wahrgenommen werden kann. Fassen wir noch einmal das Spektrogramm der Wasserstoffkanalstrahlen ins Auge, wie es für den Fall erhalten wird, daß die Kanalstrahlen auf den Beobachter zulaufen. Hier sehen Sie ein Gitterspektrogramm der Wasserstoffserie (Tafel II, Fig. 9 und 10). Wir sehen hier wieder die ruhenden Linien und daneben die Streifen der bewegten Linien. Zerlegen wir den Streifen in einzelne schmale Linien, so besitzt jede dieser einzelnen Linien einen gewissen Abstand $\Delta\lambda$ von der ruhenden Linie. Gemäß der für den Doppler-Effekt geltenden Formel ist die Geschwindigkeit des Trägers der einzelnen bewegten Linie

$$v = c\,\frac{\Delta\lambda}{\lambda}.$$

So viele verschiedene Werte von $\Delta\lambda$ nun in der bewegten Intensität vorkommen, so viele verschiedene Geschwindigkeiten kommen unter den Trägern der Serienlinien hinter der Kathode vor. Der maximalen Verschiebung $\Delta\lambda_m$ entspricht eine maximale Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Was uns nun jetzt speziell interessiert, ist die Erscheinung, daß zwischen der ruhenden Serienlinie und den bewegten Serienlinien großer Geschwindigkeit ein Intensitätsminimum auftritt. Dieses Intensitätsminimum sehen wir bei allen Linien der Serie bei $H\beta$, $H\gamma$, $H\delta$, $H\varepsilon$. Sein Auftreten könnte man daraus erklären, daß hinter der Kathode Kanalstrahlen von kleinen Geschwindigkeiten überhaupt nicht vertreten sind. Die richtige Erklärung ist indes wahrscheinlich folgende: Zwischen der Intensität der bewegten Strahlung und der Geschwindigkeit ihrer Träger ist ein Zusammenhang vorhanden; es ist die Strahlungsintensität für kleine Geschwindigkeiten gering, daher das Intensitätsminimum, sie wächst indes rasch mit der Geschwindigkeit, daher das ziemlich abrupte Auftreten der bewegten Intensität, sobald die Geschwindigkeit einen gewissen Wert überschreitet. Dies gilt nicht bloß für die Wasserstofflinien, sondern für die Serienlinien wohl aller chemischen Elemente. Will man also für eine Serienlinie in den Kanalstrahlen die bewegte Intensität und damit den Doppler-Effekt nachweisen, so muß man die

Geschwindigkeit der Kanalstrahlen größer machen als die Geschwindigkeit ist, bei welcher die Intensität der Serienlinie eben merkbar wird, oder man muß den Kathodenfall, welcher den Kanalstrahlen ihre Geschwindigkeit erteilt, genügend groß machen. Bei Wasserstoff genügen hierfür bereits ungefähr 800 Volt, darum ist der Doppler-Effekt bei den Wasserstoff-Kanalstrahlen leicht nachzuweisen. Bei anderen Elementen muß der Kathodenfall beträchtlich größer sein, wenn der Doppler-Effekt bei ihren Serienlinien auftreten soll. So muß bei Quecksilber für einige Linien der Kathodenfall größer als 5000 Volt, für andere Linien muß er sogar größer sein als 15000 Volt. Hier sehen Sie an einem Gitter-Spektrogramm den Doppler-Effekt an Serienlinien des Quecksilbers. Sie sehen bei jeder Linie wieder die ruhende Intensität, dann folgt das Intensitätsminimum, dann der Streifen der bewegten Intensität (Tafel II, Fig. 11 und 12). Die Linien 3650—3655—3663—4047—4078—4339—4348—4359 gehören dem Spektrum II. Ordnung, die Linien 2537—2967—3022—3126—3132 dem Spektrum III. Ordnung an.

Indes so interessant der Zusammenhang zwischen Translationsgeschwindigkeit und Strahlungsintensität sein mag, wir wollen wieder zu unserem Gegenstand zurückkehren, zur Untersuchung der Rolle der positiven und der negativen Elektrizität in den spektralanalytischen Erscheinungen. Wir wollen die quantitative Seite des Doppler-Effektes bei den Kanalstrahlen benützen zur Beantwortung der Frage nach der Größe der positiven Ladung der Träger der verschiedenen Serien. Wir messen für eine jede Serienlinie den maximalen Doppler-Effekt $\Delta\lambda_m$, also den Abstand des äußeren Randes der bewegten Intensität von der zunächst liegenden Kante der ruhenden Linie. Wir erhalten somit gemäß der Formel $\Delta\lambda_m = \lambda\frac{v_m}{c}$ die maximale Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, andererseits erhalten wir diese maximale Geschwindigkeit aus dem Kathodenfall gemäß der Formel $v_m = \sqrt{2\frac{\varepsilon}{\mu}K}$, indem wir in erster Annäherung die Annahme machen, daß einige positive Atomionen ohne Verlust von kinetischer Energie den ganzen Kathodenfall K frei durchlaufen. Die Kombination der beiden Formeln und die Messung von $\Delta\lambda_m$, λ und K liefert uns das Verhältnis von Ladung zur Masse $\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{1}{2K}\left(c\frac{\Delta\lambda_m}{\lambda}\right)^2$. Für die Wasserstoffserie erhält man auf diese Weise $\frac{\varepsilon}{\mu}$ zu $6\cdot10^3$ in magnetischem

Maße. Für ein Wasserstoffatom mit einem Elementarquantum positiver Ladung hat das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{\mu}$ den Wert $9{,}5 \cdot 10^3$. Diesen Wert hat auch W. Wien für die Wasserstoffkanalstrahlen erhalten. Nun ist wahrscheinlich in unserer Formel für K nicht der ganze Wert des Kathodenfalls einzusetzen, weil entweder die schnellsten Kanalstrahlen nicht den ganzen Kathodenfall durchlaufen haben oder weil sie zur Erregung ihrer Strahlung einen Teil ihrer kinetischen Energie infolge von Zusammenstößen mit Molekülen eingebüßt haben. Sehr wahrscheinlich ist darum der Wert $6 \cdot 10^3$ zu klein und der wirkliche Wert des Trägers der Wasserstoffserie $9{,}5 \cdot 10^3$. Somit können wir sagen, daß der Träger der bekannten Wasserstoffserie ein einwertiges positives Wasserstoffatomion ist.

Nach dieser Feststellung können wir rasch vorwärts gehen. Die oben beschriebene Methode hat über die Ladung des Trägers von Serienlinien folgende Resultate ergeben. Alle Linien einer Serie haben dasselbe positive Ion als Träger, diese Tatsache wurde bei der Wasserstoffserie und bei den Tripletserien des Quecksilbers festgestellt. Sie hat nichts Überraschendes im Zusammenhalt mit der Tatsache, daß die Glieder einer Serie gesetzmäßig miteinander verkoppelt sind und in entsprechenden Komponenten den gleichen Zeeman-Effekt zeigen.

Die bekannte Wasserstoffserie ist eine erste Nebenserie von Duplets. Ebenso wie sie hat die Hauptserie von Duplets im Spektrum des Kaliums einwertige positive Ionen als Träger, ebenso hat im Quecksilberspektrum die Linie 2537 ein einwertiges positives Quecksilberion als Träger; wie eine Hilfsuntersuchung festgestellt hat, gehört diese Linie zu Dupletserien. Diese Resultate können wir zu dem Satz verallgemeinern, daß die Dupletserien ein einwertiges positives Atomion als Träger haben, daß also die drei bekannten Dupletserien in einem und demselben Träger miteinander verkoppelt sind. Gestützt wird diese Folgerung durch die Tatsachen, daß die drei Serien strukturell in der Weise miteinander verkoppelt sind, daß die zwei Nebenserien die gleiche Differenz der Schwingungszahlen der Komponenten ihrer Glieder und das gleiche Ende im Spektrum haben, ferner daß die zweite Nebenserie den gleichen Zeeman-Effekt wie die Hauptserie, nur in umgekehrter Reihenfolge der Komponenten ihrer Glieder zeigt.

Für Triplets wurde der Doppler-Effekt bei den zwei Nebenserien des Quecksilbers untersucht. Wie aus der strukturellen Verkoppelung der zwei Serien zu erwarten ist, haben sie den gleichen Träger, indes

nicht ein einwertiges, sondern ein zweiwertiges positives Quecksilberion. Von dem Quecksilberatom können also ein oder zwei negative Elektronen abgetrennt werden. Ja es sind im Quecksilberspektrum Linien vorhanden, welche ein Atomion als Träger haben, welches mehr als zwei Elementarquanten positiver Ladung besitzt.

Fassen wir nun zum Schlusse alle Erfahrungen über die positive und negative Elektrizität im chemischen Atom zusammen, indem wir die Folgerungen über die Emissionszentren aus dem Zeeman-Effekt mit den Folgerungen über die Serienträger aus dem Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen kombinieren.

Nach dem Zeeman-Effekt sind die Emissionszentren der Serienlinien negative Elektronen; es ist möglich, daß auch die Bandenlinien negative Elektronen als Emissionszentren haben.

Der Träger der Bandenspektra besitzt keine elektrische Gesamtladung; die Träger der Serienspektra sind positive Atomionen. Durch die Abtrennung eines negativen Elektrons von einem neutralen Atom gewinnen die im positiv geladenen Atomrest verbleibenden negativen Elektronen die Möglichkeit elektromagnetische Eigenschwingungen auszuführen und zwar Serien von Duplets zu emittieren. Durch Abtrennung eines weiteren negativen Elektrons ändern die im zweiwertigen positiven Atomrest verbleibenden negativen Elektronen die Struktur ihrer elektromagnetischen Eigenschwingungen von Duplet- in Tripletserien, indem die Komponenten ihrer Serienglieder zahlreicher werden. Während im elektrisch neutralen Träger die negativen Elektronen für ihre einzelne Schwingung nur einen Freiheitsgrad zu haben scheinen, besitzen gemäß dem Zeeman-Effekt die negativen Elektronen im einwertigen positiven Atomion für die einzelne Schwingung mehrere Freiheitsgrade und durch Abtrennung eines zweiten Elektrons wächst die Zahl der Freiheitsgrade noch weiter.

Meine Herren, dies ist alles, was wir bis jetzt auf Grund unserer spektralanalytischen Erfahrungen über die positive und die negative Elektrizität im chemischen Atom aussagen können. Es erscheint mir kaum genügend zur Lösung der Aufgabe, ein Modell von der elektrischen Struktur des chemischen Atoms zu geben, welches der Wirklichkeit nahe kommt. Und ich möchte darum mit dem Wunsche schließen, daß es der Theorie gelingen möge, der experimentellen Forschung neue Wege zu zeigen, die in das Innere des chemischen Atoms führen.

Wellenlänge ganz durchsichtig sind. In einem wichtigen Punkte vermag ich indessen mit den Schlußfolgerungen früherer Beobachter nicht übereinzustimmen; ich finde nämlich zwar, daß die Absorption der Luft hauptsächlich von dem in ihr enthaltenen Sauerstoff herrührt, jedoch ist dieses Gas nicht vollkommen undurchlässig für alle Wellenlängen, die kürzer sind als ein gegebener Grenzwert. Die Absorption wird durch eine Bande mit wohl bestimmten Grenzen dargestellt. Bei einer Gasstrecke von 9 mm und einem Gasdruck von einer halben Atmosphäre erstreckt sich diese Bande von $\lambda = 1750$ Å.-E. bis zu $\lambda = 1275$ Å.-E. Wenngleich die Untersuchung über das Verhalten des Sauerstoffs gegen Wellenlängen von weniger als 1230 Å.-E. einstweilen durch die Undurchlässigkeit der Flußspatfenster behindert wird, welche das Absorptionsgefäß abschließen, so scheint doch die Möglichkeit zu bestehen, daß Licht sogar der kürzesten bekannten Wellenlänge Luftstrecken von mehr als einem Zentimeter zu durchdringen vermag. Die Anwendung dieser Ergebnisse auf das Verhalten von Ätherschwingungen von außerordentlich hoher Schwingungszahl scheint von Bedeutung zu sein.

Wegen einer eingehenden Beschreibung der bei diesen Untersuchungen benutzten Versuchsanordnung und der Untersuchungsmethode sei der Leser auf die Originalarbeiten[1]) verwiesen. Die nachstehende kurze Beschreibung dürfte indessen einiges Interesse in Anspruch nehmen.

Die Apparatur besteht aus zwei Teilen, dem Spektroskop an sich und dem Vakuumgefäß, in welchem es eingeschlossen ist. Das Spektroskop wird von einem gezogenen Messingrohr von 9,1 cm innerem Durchmesser und 96 cm Länge gebildet. Es ist an einem Ende mit einer Vorrichtung zur Aufnahme des Gitters versehen, während es am anderen Ende den Plattenhalter und die Spalte trägt. Der Plattenhalter ist so eingerichtet, daß neun photographische Aufnahmen gemacht werden können, ohne daß der Plattenhalter vom Apparat entfernt zu werden braucht. Das gegenwärtig im Gebrauch befindliche Aufnahmegefäß besteht aus einem gezogenen Messingrohr von 11,3 cm Durchmesser, 110 cm Länge und 1,8 mm Wandstärke. Es ist mit zwei Flanschen — je einer an jedem Ende — versehen, die aus Messingblech geschnitten und an das Rohr angelötet sind. Die Flansche an dem Ende, welches dem Gitter zunächst stehen soll, wird durch eine gut aufgeschliffene kreisförmige Messingplatte von ungefähr 17 cm Durchmesser

1) Astrophys. Journ. **23**, Nr. 3 und **25**, Nr. 1.

verschlossen. In die Platte, welche das andere Ende des Aufnahmerohres verschließt, sind zwei Öffnungen gebohrt, welche Licht für die bei der Wellenlängenmessung benutzten Spalte[1]) einlassen, und eine weitere Öffnung für die Hand. Diese letztgenannte Öffnung dient zur Einführung des Plattenhalters und wird durch einen konischen Stopfen luftdicht verschlossen. Ein Ansatzrohr, welches ungefähr auf halber Länge des Aufnahmegefäßes eingesetzt ist, dient dazu, die Luft auszupumpen. Ein hölzerner Rahmen hält den Apparat in wagerechter Lage. In dieses Aufnahmegefäß wird das Spektroskop eingeführt und durch kleine Hartgummiunterlagen in der Mitte festgehalten.

Das Konkavgitter, mit welchem diese Arbeit ausgeführt worden ist, war im Jahre 1903 mit der verbesserten Teilmaschine der Johns Hopkins-Universität geteilt worden. Sein Material ist das gewöhnliche Spiegelmetall. Es hat einen Krümmungsradius von 97 cm und enthält 15028 Linien auf einen englischen Zoll. Die Diamantspitze wurde in der Absicht ausgewählt, möglichst viel Licht auf ein einzelnes Spektrum fallen zu lassen. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind dem großen Erfolge dieser Bemühungen zu verdanken; das Instrument besitzt nämlich ein erstes Spektrum von außerordentlicher Helligkeit.

Beim Gebrauch wird das Aufnahmegefäß mit reinem trockenen Wasserstoff gefüllt. Ich habe nämlich gefunden, daß es besser ist, in diesem Gase bei einem Druck von einigen wenigen Millimetern Quecksilber zu arbeiten, als zu versuchen, in dem Apparat ein hochgradiges Vakuum aufrecht zu erhalten. Es ist notwendig, daß alle Verbindungen zwischen dem Wasserstoffapparat, der Pumpe und dem Aufnahmegefäß aus Glas bestehen, um das Auftreten von Absorptionsbanden zu verhindern.

Was nun die Lichtquelle anlangt, so hängt die Form des Entladungsrohres von der Art und Weise ab, wie der Versuch angestellt wird. Soll das äußerste Ende des Spektrums erreicht werden, so steht das Rohr unmittelbar mit dem Aufnahmegefäß in Verbindung, so daß der ganze Apparat aus dem Gefäß mit Wasserstoff gefüllt wird; dann gelangt die gewöhnliche Form der Röhre „end-on" mit Ringelektroden zur Anwendung. Zur Untersuchung der Strahlung von anderen Gasen als Wasserstoff wird das Rohr vom Aufnahmegefäß durch ein Flußspatfenster getrennt und für sich allein ausgepumpt. Zu diesem Zweck ist eine besondere Röhrenform mit einer inneren Kapillaren hergestellt worden, die so nahe an das Flußspatfenster herangebracht wird, wie

1) Phys. Rev. **16**, 257, 1903.

dies ohne störende Erwärmung angängig ist. Eine Anordnung wie diese bringt nicht nur die Lichtquelle nahe an den Spalt des Spektroskops, sondern sie setzt auch die Absorption in der Röhre selbst auf ein Mindestmaß herab. Dieser letzte Vorteil ist von großer Bedeutung, wenn man es mit Gasen wie Luft zu tun hat, welche stark absorbieren. Die Elektroden waren bei beiden Röhrenformen gewöhnlich aus Aluminium, indessen sind auch Elektroden aus Eisen und aus Kupfer versucht worden.

Zur Verbindung mit den übrigen Teilen des Apparates wird das Entladungsrohr mit De Kotenskischem Kitt an einem Messingarm befestigt. Dieser Arm wird in eines der Löcher in der vorderen Verschlußplatte eingeschraubt. Durch diese Anordnung läßt sich die Röhre von den übrigen Teilen des Apparates entfernen, ohne die sonstige Einstellung zu stören.

Der zur Erregung des Entladungsrohres benutzte elektrische Apparat bestand fast in allen Fällen aus einem Umformer, der mit Wechselstrom von 60 Perioden und 110 Volt gespeist wurde und einen passenden Rheostaten im Primärkreise enthielt. Die Kapazität, wenn eine solche eingeschaltet wird, besteht aus Glasplatten mit Stanniolbelegung und hat einen Wert von etwa 0,005 Mikrofarad. Bei einem Teil der Versuche wurde der Umformer durch einen Induktor mit einem mechanischen Unterbrecher von 12 Volt und 5 Ampere im Primärkreise ersetzt. Wo Metallspektren zur Vergleichung benutzt wurden, wurde natürlich die Helligkeit des Funkens durch die Verwendung der Kapazität erhöht.

Die zur Verwendung gelangenden Trockenplatten wurden nach dem von Schumann angegebenen Verfahren[1]) hergestellt. Ihre Abmessungen betragen $2,6 \times 4,4$ cm. Für die genauesten Untersuchungen wurden sie auf 1,5 bis 2 mm starken Glasplatten hergestellt, damit sie entsprechend der Kurve gebogen werden konnten, längs welcher sich das Gitterspektrum bildet.

Für die Ausführung der Wellenlängenmessungen gelangten zwei Methoden zur Anwendung. Ich bestimmte zunächst die Werte für alle Linien im Spektrum des Wasserstoffs nach der Methode der zwei Spalte[2]) und verbesserte dann diese Werte in der Weise, daß ich die stärkeren Linien im zweiten Spektrum maß und ihre Lage mit der bekannter Eisenlinien im ersten Spektrum verglich.

1) Ann. d. Phys. (4) **5**, 349, 1901.
2) Phys. Rev. **16**, 261, 1903.

Bei den allerjüngsten Untersuchungen über die Absorption von Gasen wurde eine mit Flußspatfenstern versehene Glaszelle von kreisförmigem Querschnitt auf der Innenseite der vorderen Verschlußplatte derart befestigt, daß das Licht auf dem Wege vom Entladungsrohr zum Spektroskopspalt durch die Zelle hindurchgeht. Ein Auslaßrohr führt durch die vordere Verschlußplatte und verbindet diese Absorptionszelle mit einer Quecksilberluftpumpe und einem Mc Leodschen Manometer.

Bei der Bestimmung der Durchlässigkeit fester Körper habe ich die genauesten Ergebnisse erhalten, wenn ich die zu untersuchende Probe in das Vakuumgefäß hineinbrachte, und zwar zwischen die Lichtquelle und den Spektroskopspalt. Auf diese Weise habe ich photographische Aufnahmen der Absorptionsspektren verschiedener Stoffe erhalten.[1]) Will man eine große Anzahl von Stoffen auf ihre Durchlässigkeit für Licht von sehr kurzer Wellenlänge hin untersuchen, so ist dieses Verfahren zwar genau, aber langwierig. Ich habe deshalb für diesen Zweck ein neues Instrument gebaut. Hierbei habe ich die photographische Platte durch einen mit Willemit überzogenen Fluoreszenzschirm ersetzt und an die Stelle des Gitters einen Konkavspiegel und ein Fluoritprisma gebracht. Ein Gußstück aus Messing mit einer Vertiefung von kreisförmigem Querschnitt mit 8 cm Durchmesser nimmt den Spiegel und das Prisma auf. Oben ist es durch einen eingeschraubten Stopfen luftdicht verschlossen. Seitlich sind in dies Gußstück, nahezu rechtwinklig zueinander, zwei Messingröhren eingesetzt. Die eine dieser Röhren ist 21 cm lang und trägt an ihrem abgewandten Ende eine Flansche, die durch eine Glasplatte luftdicht verschlossen ist. Der Fluoreszenzschirm wird in einigen Zentimetern Abstand von dieser Platte aufgestellt und kann durch sie hindurch beobachtet werden. Die andere Röhre trägt die Lichtquelle. Um eine genügend helle Beleuchtung zu gewährleisten, verwende ich keine Spalte; vielmehr lasse ich das Ende der Kapillaren einer Entladungsröhre selbst als Lichtquelle dienen. Die eine Elektrode der Röhre wird von einem Platindraht gebildet, der in üblicher Weise eingeschmolzen ist, während die andere Elektrode unmittelbar durch das Gußstück dargestellt wird. Wenn nun der Apparat ausgepumpt ist, so geht die Entladung von dem Platin aus längs der Kapillaren zu den Wänden des Gußstücks über, und das 0,9 mm im Durchmesser weite Ende der Röhre liefert einen hellen Lichtpunkt. Die kleinen Stücke der auf ihre Durchsichtigkeit hin zu untersuchenden Stoffe

1) Astrophys. Journ. 25, Nr. 1, S. 50.

werden über den Löchern einer Scheibe befestigt. Die Scheibe läßt sich mittels einer einfachen Zahnradvorrichtung durch einen Schlüssel drehen, der luftdicht in den aufgeschraubten Deckel paßt, durch den das Ende des Aufnahmerohres verschlossen wird. Durch diese Drehung werden die Proben der Reihe nach vor das Ende der Kapillaren, in etwa 6 mm Abstand von diesem, gebracht.

Der zur Verwendung kommende Spiegel besteht aus Spiegelmetall. Sein Krümmungshalbmesser beträgt 25 cm. Der Spiegel ist in sehr einfacher Weise so angebracht, daß er leicht sowohl um eine senkrechte als auch um eine wagerechte Achse drehbar ist. Das Prisma besteht aus vorzüglichem weißem Flußspat; es ist von Zeiß gefertigt und hat einen brechenden Winkel von 60^0; es ist auf einem mit Stellschrauben versehenen Tischchen angebracht.

Die genauen Abmessungen sind für die Wirkungsweise des Apparates unwesentlich. Es ist bemerkenswert, daß die Schraubverbindungen, welche die Prismenkammer und die eine der Aufnahmeröhren verschließen, sich bei kleinen Öffnungen ebensogut bewährt haben wie Flanschen mit aufgeschliffenen Verschlußplatten.

Es ist augenscheinlich, daß diese optische Versuchsanordnung nicht von der Art ist, daß von ihr eine große Vervollkommnung der Messungen zu erwarten ist. Für die rohen Bestimmungen, für welche dieses Instrument gebaut worden ist, fällt dieser Nachteil nicht schwer ins Gewicht.

Der Apparat arbeitet folgendermaßen: der Spiegel und das Prisma werden so eingestellt, daß die Linien auf dem äußersten ultravioletten Ende des Aluminiumspektrums bei $\lambda = 1854$ Å.-E. auf die Kante des Fluoreszenzschirmes fallen. Diese Einstellung wird durch die Benutzung einer Aluminiumfunkenstrecke in Luft und eines vorübergehend in die Aufnahmeröhre eingeführten Spaltes erreicht; dabei kommt letzterer an die Stelle, die für gewöhnlich von dem Ende der Entladungskapillaren eingenommen wird. Dann wird ein Stück Flußspat, dessen Durchlässigkeit bekannt ist, über eines der Löcher der beweglichen Scheibe gelegt; ein zweites Loch wird offen gelassen, während die übrigen Löcher mit Stücken der Stoffe bedeckt werden, deren Durchlässigkeit untersucht werden soll. Der vorübergehend angebrachte Spalt wird nun entfernt und die vordere Verschlußplatte mit ihren Entladungskapillaren und der drehbaren Scheibe an ihren Platz eingeschraubt. Nun wird das Aufnahmerohr mit der Luftpumpe verbunden und der Druck in ihm bis auf einen Betrag von ungefähr 0,3 mm Quecksilber herabgesetzt. Darauf wird der Apparat drei- oder

viermal mit trockenem Wasserstoff ausgespült und der Druck schließlich bis auf 3 bis 4 mm gebracht. Der Beobachter, welcher in einem verdunkelten Raum sitzt, schickt den Strom durch die Entladungskapillaren. Wenn kein absorbierender Stoff in dem Wege des Lichtes ist, so sieht man, wie sich das Spektrum ganz über den Fluoreszenzschirm — etwa 5 cm weit — ausbreitet. Darauf dreht man den Schlüssel außen an der Verschlußplatte, und bringt dadurch den Flußspat und die übrigen absorbierenden Stoffe der Reihe nach vor die Kapillare und bestimmt ihren Einfluß auf die Länge und die Helligkeit des Spektrums.

Die Anordnung von Spiegel, Prisma und Fluoreszenzschirm läßt sich auch für andere Zwecke verwenden als zur Messung der Absorption fester Körper. Ersetzt man nämlich die offene Kapillare durch eine mit einem Flußspatfenster verschlossene end-on-Entladungsröhre, die in die Verschlußplatte eingekittet und für sich ausgepumpt wird, so dient der Apparat zum Nachweis der Absorption der Luft. Wird das Entladungsrohr erregt und das Aufnahmerohr an eine Luftpumpe angeschlossen, so sieht man, wie sich mit abnehmendem Druck das Spektrum über den Fluoreszenzschirm ausbreitet. Eine weitere Abänderung der Versuchsanordnung gestattet eine genäherte Bestimmung der Grenze der Reflexion der Metalle in diesem Spektralgebiet.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß die fluoreszierende Substanz Willemit auf die Einwirkung von Licht äußerst kurzer Wellenlängen anspricht.

Am Eingang dieser Mitteilung habe ich die Ergebnisse meiner Untersuchung in dem Schumannschen Gebiete kurzer Wellenlängen angeführt, während die vorstehenden Sätze eine Vorstellung von der benutzten Versuchsanordnung geben sollen. Zum Schlusse dürfte eine vergleichende Übersicht über die Instrumente von Interesse sein, welche für weitere Arbeiten auf diesem Gebiete zur Verfügung stehen.

Das Gitterspektroskop, wie ich es benutzt habe, ist zwar zu Wellenlängenmessungen sehr geeignet, indessen ist es für allgemeine Untersuchungen keineswegs bequem. Die großen Abmessungen des Vakuumgefäßes — 110 cm Länge bei 11,3 cm Durchmesser — gestalten die Arbeit des Auspumpens langwierig; die Länge des Lichtweges im Apparate, nahezu 2 m, erhöht den Einfluß absorbierender Verunreinigungen im Gase übermäßig; und die verhältnismäßig geringe Lichtmenge, welche man in einem einzelnen Gitterspektrum erhält, gestaltet die Untersuchung schwacher Strahlung schwierig. Ungeachtet dieser Unzuträglichkeiten ist das Gitterspektroskop jeglicher Form

von Apparaten mit Linsen und Prismen meiner Ansicht nach überlegen. Das Spektrum ist nämlich nahezu ein normales, und ein Gebiet von 1000 Å.-E. ist gleichzeitig in seiner ganzen Ausdehnung scharf und auf der Platte. Die chromatische Aberration des bei einem Prismenspektroskop erforderlichen Systems von Flußspatlinsen ist gerade die Ursache, welche die Einstellung eines derartigen Instrumentes so langwierig gestaltet, daß dadurch der Vorteil der kurzen Gasstrecke und der erhöhten Helligkeit wett gemacht wird. Fügen wir zu diesen Erwägungen noch den Umstand, daß die Absorption des Flußspats selbst die Reichweite des Spektrums in der Nähe von $\lambda = 1230$ Å.-E. begrenzt, also an einer Stelle, die nahezu um zweihundert Einheiten oberhalb der jetzigen Grenze liegt, so treten die Vorzüge des Gitterinstruments mit doppelter Deutlichkeit hervor.

Jefferson Physical Laboratory, Harvard University.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 10. Juli 1907.)

Über einige Eigenschaften der Radium-Emanation.

Von **Alexander Thomas Cameron** und **Sir William Ramsay.**

Einer von uns hat jüngst in einer Mitteilung die Eigenschaften der Emanation des Radiums, soweit sie bekannt waren, in Kürze beschrieben. Die jetzt vorliegende Untersuchung befaßt sich mit dem aus einer bekannten Menge Radiumbromid in einer gegebenen Zeit gewonnenen Volumen dieses Gases, mit seinem Verhalten in bezug auf Druck und Temperatur, und mit den Volumänderungen, welche es spontan erfährt.

Es liegen zwei Versuche von Herrn Soddy und dem einen von uns vor[1]), bei denen einander widersprechende Ergebnisse erhalten worden sind. Bei dem ersten dieser Versuche erfuhr die Emanation

1) Proc. Roy. Soc. **73**, 346, 1904.

in den ersten paar Stunden eine schnelle Zusammenziehung und zog sich darnach langsamer zusammen, entsprechend dem aus der elektrischen Messung sich ergebenden Abfall. Beim zweiten Versuch fand eine fortgesetzte Volumenzunahme statt, welche anscheinend von der spontanen Umwandlung der Emanation in ein größeres Volumen Helium herrührte. Die Ursache dieser Umwandlung wurde der verschiedenen Beschaffenheit des Glases der Kapillarröhren zugeschrieben, die in beiden Fällen zur Verwendung gelangt waren.

Wir haben nunmehr gefunden, daß die Emanation in allen Fällen in einem kurzen Zeitabschnitt eine schnelle Volumänderung erleidet, und daß hierauf eine langsame Änderung folgt, entsprechend dem Verlust an elektrischer Aktivität. Um den Einfluß des Haftens von Gasen an den Wandungen von Röhren, wie die hier zur Verwendung gelangenden, kennen zu lernen, haben wir das Verhalten von Helium und von Kohlensäure in Berührung mit Glas und mit Quarz verfolgt und haben Versuche ausgeführt, aus welchen hervorgeht, daß die Emanation zwar in ihrem Verhalten gegen Temperatur anomal ist, daß sie aber streng dem Boyleschen Gesetz folgt. Wir haben ferner eine Reihe von Messungen über das Volumen Emanation angestellt, welches in einer gegebenen Zeit aus einer bekannten Gewichtsmenge Radium gewonnen werden kann.

1. Apparat und Versuchsmethode.

Der Apparat ähnelt zwar dem bei der bereits erwähnten Untersuchung[1]) benutzten; er war indessen doch so erheblich abgeändert worden, daß eine eingehendere Beschreibung erforderlich sein dürfte.

Die Gase, welche aus 151 Milligramm Radiumbromid — in welchem 2 Moleküle Kristallwasser angenommen wurden — und 10 Milligramm Sulfat ausgezogen worden waren, oder im ganzen, das Atomgewicht des Radiums zu 225 angenommen, aus 87,7 Milligramm metallischem Radium, bestanden aus einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff mit einem geringen Überschuß an Wasserstoff. Diese Gase führten wir durch das umgekehrte Heberrohr *A* (siehe Fig. 1) in die Explosionsbürette *B* ein und ließen zwischen den Elektroden bei *C* bei geschlossenem Hahn *D* einen Funken übergehen. Wir pumpten den Apparat durch *E* vollständig luftleer und schlossen den Hahn *F*. Darauf öffneten wir den Hahn *D* und ließen den kleinen emanationshaltigen Wasserstoffrest durch das mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte

1) Ramsay und Soddy a. a. O.

Rohr *G* entweichen, um den durch die Explosion erzeugten Wasserdampf zurückzuhalten. Durch Anheben des Behälters *H* trieben wir dann das Quecksilber durch das Phosphorsäureanhydrid bis zu einem Stande ein wenig unterhalb des zur Pumpe führenden Rohres. Alsdann gossen wir flüssige Luft in das Mantelgefäß *I* und kühlten *J* auf ÷ 185° C ab. Die Emanation verdichtete sich in *J*, und wir pumpten den Wasserstoff durch *F* ab, bis die Blasen außerordentlich klein wurden und nicht mehr durch die Kapillare der Pumpe hinabstiegen. Wir schlossen dann den Hahn *F* und hoben den Quecksilberspiegel in *G*, bis er oberhalb des seitlichen Ansatzrohres *E* stand. Wir ließen dann die flüssige Luft verdampfen. Wenn sich nun *J* auf

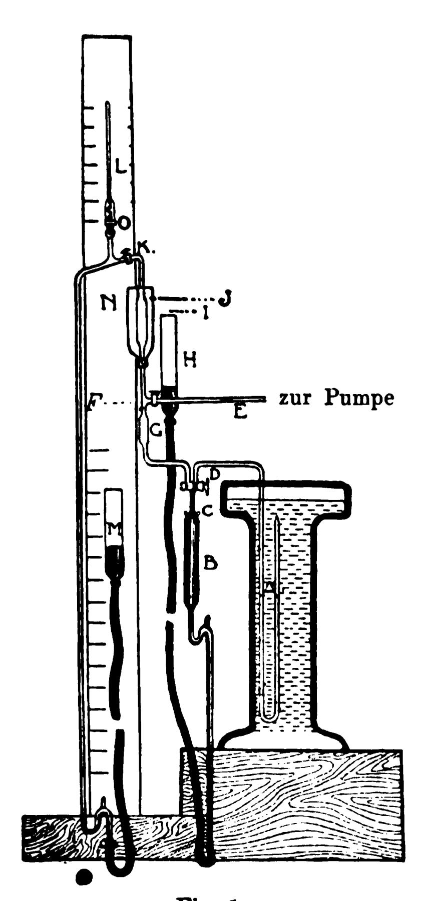


Fig. 1.

die Temperatur der Atmosphäre erwärmt hatte, ließen wir Quecksilber nachtreten, bis die Emanation durch den Hahn K in das Kapillarrohr L eingetreten war; alsdann wurde der Hahn K geschlossen. Das Quecksilber trat nicht leicht durch das Phosphorpentoxyd in G. Es wurde daher als zweckmäßig befunden, den Druck mit Hilfe eines besonderen Gefäßes M abzulesen, welches vor dem spiegelnden Maßstab N auf und nieder bewegt werden konnte. Dieser Maßstab war in Millimeter geteilt und wurde auf Zehntel Millimeter abgelesen. Unmittelbar nach dem Einbringen der Emanation in die Kapillare L wurde eine Reihe von Ablesungen vorgenommen. In den Versuchen I bis IV bestand die Kapillare aus Kaliumcalciumglas, welches vor der Aufstellung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gereinigt und erhitzt worden war. Zwei wegen ihrer Regelmäßigkeit besonders ausgewählte Röhren gelangten zur Verwendung; sie sind in der Abbildung durch gestrichelte Linien dargestellt. Bei den Versuchen V und VI gelangte eine Quarzkapillare mit ausnahmsweise regelmäßiger Bohrung zur Verwendung. Sie war in ein größeres Quarzrohr eingeschmolzen, welches seinerseits als Stopfen in die Glasausbuchtung bei O eingeschliffen war. Es wurde ein besonderes Dichtungsmittel aus Gummi und Vaseline benutzt.

Nach 1 bis 2 Tagen wurde das Glas infolge der Einwirkung der Emanation dunkelbraun. Dadurch wäre die Ablesung erschwert worden. Dadurch aber, daß wir die Emanation immer unter so hohem Druck hielten, daß sie nur wenige Millimeter des oberen Röhrenendes einnahm, wurde dieses Dunkelwerden auf diese Strecke beschränkt. Die Quarzröhre, welche von Baird and Tatlock bezogen worden war, wurde dunkelblau; eine von Heraeus bezogene Quarzröhre blieb vollkommen farblos.

2. Beziehung zwischen Volumen und Druck.

Ramsay und Soddy haben bereits nachgewiesen, daß die Werte von pv für die Emanation praktisch konstant sind. Dies ist von uns durch nicht weniger als 30 verschiedene Messungsreihen bestätigt worden. Wir wollen drei Beispiele mitteilen. In dem ersten Falle war die Emanation 48 Stunden lang in der Röhre gewesen; die zur Ausführung der Messungen beanspruchte Zeit betrug ungefähr 10 Minuten. Es hatte sich Helium gebildet, doch war dieses vollständig von der Röhrenwandung absorbiert worden.

Temperatur	Druck in mm	Volumen in mm³	p.v
10,8°	23,3	7,64	178,0
	29,7	5,98	177,7
	35,2	5,04	177,3
	45,4	3,95	179,3
	45,7	3,92	179,1
	58,9	3,07	180,7
	66,8	2,65	177,0
	76,9	2,31	177,7
	96,2	1,95	187,5
	118,1	1,44	170,6
	139,6	1,22	170,8

Als Beispiel für die Ablesungen des Volumens der Emanation unmittelbar nach ihrem Einbringen in die Kapillare mögen die folgenden Zahlen mitgeteilt werden:

Temperatur	Druck in mm	Volumen in mm³	p.v
17,9°	28,0	10,08	282,2
	36,3	7,36	267,0
	53,5	5,04	269,5
	95,5	2,80	267,1
	235,1	1,11	260,0

Diese Beobachtungen waren innerhalb der ersten 5 Minuten gemacht, nachdem die Emanation in die Röhre eingetrieben worden war. Die nächste Tabelle gibt die Werte wieder, welche anderthalb Stunden später gefunden wurden, als die erste Umwandlung nahezu vollendet war.

Temperatur	Druck in mm	Volumen in mm³	p.v
16,9°	195,7	0,70	137,5
	70,7	2,02	143,1
	42,2	3,54	149,3
	25,0	5,92	148,0
	18,2	8,39	152,7

Das obere Ende der Röhre bildete nahezu einen Kegel. Wir nahmen deshalb an, daß es wirklich kegelförmig sei, und setzten sein Volumen dementsprechend in Rechnung.

3. Messung des Anfangsvolumens.

Als das Volumen unmittelbar nach dem Einbringen in die Kapillarröhre gemessen wurde, erhielten wir die folgenden Ergebnisse.

	Ansammlungszeit in Tagen	Tatsächliches Volumen in mm³	Volumen auf 3,86 Tage[1]) berechnet, in mm³
Ramsay und Soddy im Jahre 1903	8	0,339 (0,124)[2])	0,222
I. Erste Glasröhre . .	4	0,345	0,337
II. „ „ . .	8	0,299	0,196
III. Zweite Glasröhre . .	5,12	0,333	0,277
V. Quarzröhre	5	0,375	0.316
VI. „	4	0,187	0,182

Wie man sieht, schwankte das für die Zeit des Abfalls auf den Halbwert berechnete Volumen zwischen 0,182 und 0,337 mm³. Wir meinen, daß diese Schwankungen auf die Schwierigkeit zurückzuführen sind, mit welcher die Bestimmung des Punktes verknüpft ist, wo aller Wasserstoff ausgepumpt ist. Ungeachtet der gegenteiligen Behauptung Rutherfords haben wir wiederholt die von Ramsay und Collie[3]) gemachte Beobachtung bestätigt gefunden, daß die Emanation selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft einen schwachen Dampfdruck besitzt. Daher verflüchtigt sich, wenn alles beigemengte Gas entfernt wird, etwas von der Emanation mit diesem, und man muß einige Überlegung gebrauchen, um den Punkt zu bestimmen, wo man mit dem Pumpen aufzuhören hat. Die beobachteten Unstimmigkeiten sind wahrscheinlich auf diesen Umstand zurückzuführen.

Die bei den Versuchen I, III und V beobachteten höheren Werte des Volumens kommen wahrscheinlich dem richtigen Werte nahe; in den übrigen Fällen war das Auspumpen viel weiter fortgesetzt und vermutlich Emanation mit entfernt worden. Wir werden gleich zeigen, daß das Volumen der Emanation innerhalb anderthalb Stunden nach der ersten Messung spontan auf die Hälfte abnimmt. Dies haben wir nun bei den Versuchen V und VI beobachtet, und wir werden dadurch

1) Wir haben den von Sackur im hiesigen Laboratorium bestimmten Wert benutzt; er bildet nahezu das Mittel zwischen den Werten von Curie und von Rutherford (Ber. **38**, 1756, 1905).

2) Es wurde eine andere Menge Radiumbromid benutzt; die eingeklammerte Zahl gibt den tatsächlich beobachteten Betrag wieder.

3) Proc. Roy. Soc. **73**, 474, 1904.

wesentlich in der Annahme bestärkt, daß die Röhre reine Emanation enthielt. Wenn nämlich fremde Gase zugegen gewesen wären, so würde offenbar der Halbwert nicht erreicht worden sein. Das größere der beiden Volumina, 0,375 mm^3 Emanation bei einer Ansammlungszeit von 5 Tagen, liegt wahrscheinlich sogar noch unterhalb der richtigen in dieser Zeit erzeugten Menge. Das Mittel aus den drei Versuchen I, III und V ergibt, auf die Zeit des Abfalls auf die Hälfte, nämlich auf 3,86 Tage, umgerechnet, für das Volumen der erzeugten Emanation 0,310 mm^3; indessen selbst dieser Wert muß als Mindestwert angenommen werden. Der Mittelwert aus allen 5 Versuchen beträgt 0,262 mm^3.

4. Plötzliche Änderung des Anfangsvolumens.

Ramsay und Soddy beobachteten bei ihren ersten Versuchen eine sehr ausgesprochene Abnahme des Volumens in den ersten 24 Stunden. Über dieses sehr auffällige Verhalten sind nunmehr weitere Beobachtungen angestellt worden. Es ergab sich, daß in wenig mehr als einer Stunde diese plötzliche Zusammenziehung aufhörte.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

	Anfangs-volumen in mm^3	Volumen nach der plötzlichen Zusammenziehung in mm^3	Abnahme v. H.	Zeit in Stunden
(Ramsay u. Soddy	0,124	0,027	—	24)
Versuch III	0,333	0,181	45,6	0,75
Versuch IV	0,058	0,0275	52,6	1,0
Versuch V	0,397 eine einzig. Ablesung	0,194	51,1	1,5
Versuch VI	0,187	0,085	54,5	1,25

In allen Fällen nahm das Volumen um etwas über 50 v. H. in einer Stunde ab. Bei den Versuchen III und IV wurden nur einzelne Beobachtungen gemacht. Die ausführlichen Beobachtungsreihen der Versuche V und VI sollen gleich angegeben werden. Bei diesen beiden Versuchsreihen wurde jedes Volumen nur durch eine einzige Ablesung gemessen. Der Druck änderte sich beim Versuch V von 503,9 bis 517,0 und beim Versuch VI von 483,5 bis 488,2.

Versuch V.

Zeit in Minuten	Volumen in mm³
0	0,397
15	0,351
22	0,291
30	0,247
45	0,205
61	0,199
95	0,194

Versuch VI.

Zeit in Minuten	Volumen in mm³
0	0,187
7	0,147
11	0,129
14	0,118
16,5	0,110
20	0,104
25	0,101
36	0,092
45	0,090
64	0,087
75	0,085

In der Figur 2 (s. d.) sind die Zahlenwerte des Versuchs V durch die Kurve I und die Werte des Versuchs VI durch die Kurve II zeichnerisch dargestellt.

Der Knick in der Kurve I ist auf den Umstand zurückzuführen, daß zwischen der ersten und zweiten Ablesung eine Reihe von Messungen bei veränderlichem Druck gemacht worden ist.

Diese Kurven sind Exponentialkurven. Nehmen wir die Zahlen des Versuchs VI und ziehen wir von jeder den Endwert 0,085 ab, so erhalten wir die in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle (S. 262) enthaltenen Zahlen. Die in der dritten Spalte angegebenen Zahlen sind nach der Gleichung

$$V_0 / V_t = e^{-\lambda t}$$

berechnet worden, wo das Anfangsvolumen V_0 mit 0,102 angenommen ist, und wo V_t das Volumen zur Zeit t bedeutet, während λ auf Grund der Grenzbedingungen

$$t = 0, \quad V = 0{,}102; \qquad t = 11, \quad V = 0{,}044$$

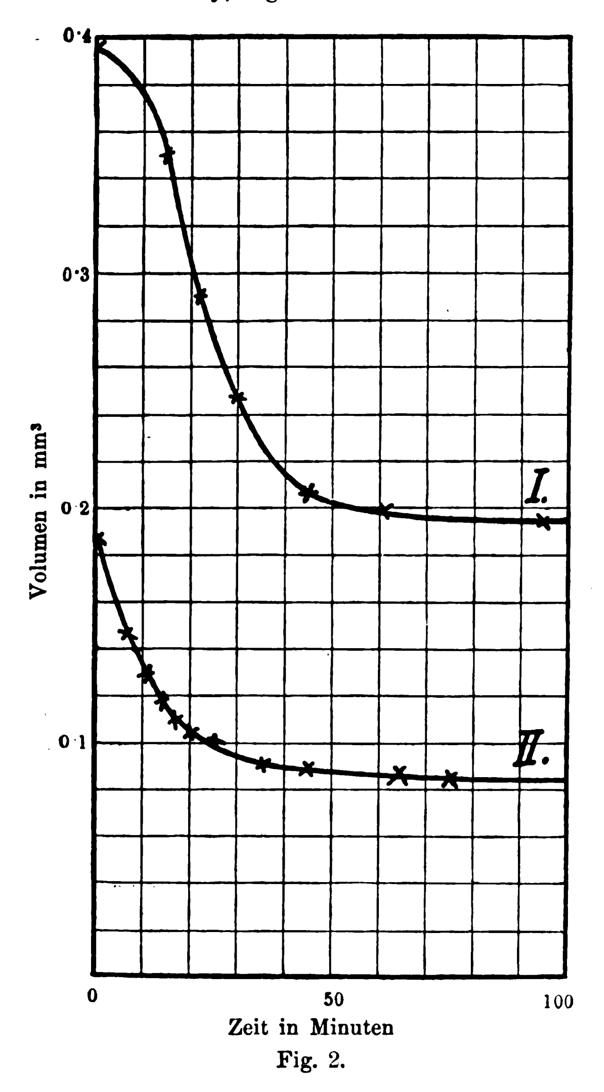


Fig. 2.

berechnet worden ist. Der so erhaltene Wert für λ ist 0,0764, und aus ihm ergibt sich eine Halbwertperiode von 9,07 Minuten. Die Zahlen in der vierten Spalte geben die Werte für die Konstante k an, wie sie aus der Gleichung

$$k = \lambda \log e = \frac{i}{t} \log \frac{V_t}{V_0}$$

sich ergeben.

Zeit	Volumen	Berechnetes Volumen	k
0	0,102	(0,102)	—
7	0,062	0,060	0,0319
11	0,044	(0,044)	0,0332
14	0,033	0,035	0,0350
16,5	0,025	0,029	0,0370
20	0,019	0,022	0,0365
25	0,016	0,015	0,0322
36	0,007	0,0065	0,0323
45	0,003	0,0033	0,0340
64	0,002	0,0008	0,0267
75	0,000	0,0003	0,0268

Die Logarithmen dieser Volumina sind als Funktion der Zeit in Figur 3 zeichnerisch dargestellt.

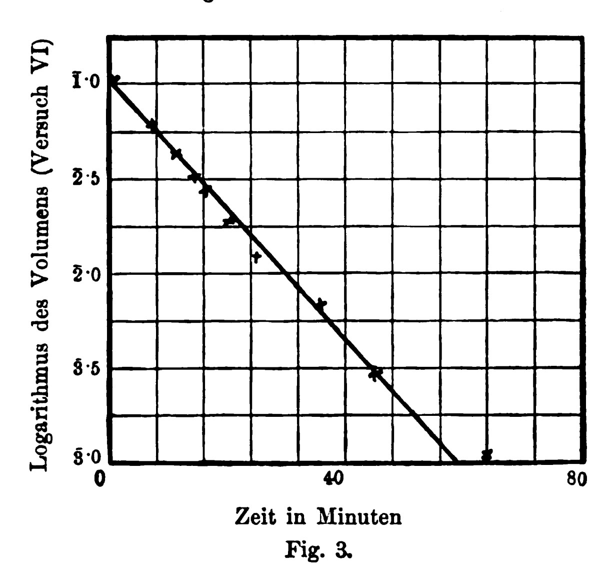


Fig. 3.

Zur Erklärung dieser Änderung sind nur zwei Annahmen möglich, nämlich: 1. Adsorption seitens des Glases oder des Quarzes, oder eine Erscheinung ähnlicher Art; oder 2. irgendwelche bisher noch unbeobachtete Veränderung in der Emanation selbst. Wir werden später zeigen, daß sich durch Adsorption nur höchstens 2 bis 3 v. H. dieser Änderung erklären lassen. Es ist nun beachtenswert, daß nach Berücksichtigung der Korrektion für Adsorption die Zusammenziehung innerhalb der Fehlergrenzen 50 v. H. beträgt. Innerhalb der äußersten

Messungszeit von anderthalb Stunden würde entsprechend den elektrischen Messungen der Abfall 1,13 v. H. betragen. Die Erörterung über die tatsächliche Ursache dieser Änderung behalten wir uns für später vor.

5. Versuchseinzelheiten.

Das Volumen ist in allen Fällen auf 0^0 und 760 mm Druck umgerechnet.

Versuch I. Eine Glasröhre A von 0,0488 mm Durchmesser mit einer Länge von 21,2 mm wurde mit der Emanation beschickt, welche sich in 4 Tagen aus 87,7 mg in Gestalt von Bromid und Sulfat vorhandenen Radiums angesammelt hatte. Von Zeit zu Zeit wurde das Volumen abgelesen.

Zeit in Tagen	Anzahl der Beobachtungen	Grenzwerte von $p \cdot v$	Volumen in mm^3	Volumen in mm^3, auf Grund elektrisch bestimmter Abfallgeschwindigkeit berechnet
0,0	5	269,0—274,1	0,345	(0,345)
0,04	10	233,6—253,6	0,310	0,342
0,80	9	182,4—203,1	0,247	0,299
1,81	11	170,6—187,5	0,225	0,249
2,81	10	148,0—159,0	0,195	0,208
3,83	8	150,4—161,6	0,198	0,173

Zu dieser Emanationsmenge wurde die Emanation hinzugefügt, welche sich in 4,13 Tagen entwickelt hatte, und für das Gesamtvolumen wurde dann 0,840 mm^3 beobachtet. Nach 48 Stunden hatte sich dieses Volumen auf 2,044 mm^3 vermehrt, und zwar rührte diese Zunahme zum großen Teil von einer Undichtigkeit des Stopfens her. Eine weitere Undichtigkeit war nicht vorhanden, aber das Volumen nahm 8 Tage lang stetig zu. Der (konstante) Endwert betrug 2,436 mm^3. Dann wurde die Röhre erhitzt, um Helium auszutreiben, das Endvolumen war 2,841 mm^3. Bei der Erhitzung der Röhre verschwand die braune Färbung bei verhältnismäßig niederer Temperatur, und wir bemerkten einen Niederschlag mit halbwegs metallischem Glanz am äußersten oberen Ende der Röhre, in welches nach Ausführung der Messungen das Gas zusammengedrängt wurde, um zu vermeiden, daß sie sich verfärbte. Wir glauben, daß dieser Niederschlag vermutlich Radium D ist (siehe weiter unten). Es ist zu beachten, daß der unmittelbare Abfall im vorliegenden Falle nicht bemerkt wurde. Es war der erste

Versuch, und es ist wahrscheinlich, daß der Wasserstoff nicht vollständig fortgepumpt worden war.

Es ist möglich, aus diesen Ergebnissen einen Nährungswert für das Verhältnis zwischen dem Volumen der Emanation und dem des von ihr hervorgebrachten Heliums abzuleiten. Nimmt man das Volumen des in 3,86 Tagen von dem Radium erzeugten Heliums zu 0,310 mm³ an, so müßte man in 4 Tagen 0,318 mm³ erhalten. Die gesamte theoretische Menge nach 8 Tagen wird 1,5 mal so groß sein, also 0,477 mm³. Aus der Kurve für die Zunahme kann man den Verlust in den ersten beiden Tagen bestimmen. Er beträgt angenähert 0,960 mm³. Die vorhandene Gesamtmenge anderer Gase ist daher $(0,840 \div 0,477) + 0,960 = 1,323$. Nimmt man den Endwert 2,841 als richtig an, so beträgt die vorhandene Menge Helium $(2,841 \div 1,323) = 1,518$. Das Verhältnis des Heliums zur Emanation ist sonach $1,518/0,477 = 3,18$.

Versuch II. Es wurde dieselbe Kapillare *A* verwendet. Das Anfangsvolumen der in 8 Tagen angesammelten Emanationsmenge war 0,299 mm³. Durch Undichtigkeit des Stopfens stieg das Volumen in 24 Stunden auf 3,112 mm³. Es wurde eine Reihe von Beobachtungen ausgeführt, wobei das Volumen allmählich abfiel. Es kann ihnen indessen keine Bedeutung beigelegt werden.

Versuch III. Der Apparat wurde verändert, so daß er die in der Figur wiedergegebene Gestalt erhielt. Die Neigung des Rohres, welches den Stopfen *K* trägt, wurde verändert, und dadurch wurden viele Unzuträglichkeiten vermieden. An die Stelle von *A* wurde eine neue Glasröhre *B* gesetzt, die aus dem gleichen Glase wie *A* hergestellt worden war. Ihr Durchmesser betrug 0,453 mm und die Länge 19,8 mm. Die Emanation wurde eingebracht, nachdem sie sich 5,12 Tage lang angesammelt hatte.

Zeit in Tagen	Anzahl der Beobachtungen	Grenzwerte von $p \cdot v$	Volumen in mm³	Volumen in mm³, auf Grund elektrisch bestimmter Abfallsgeschwindigkeit berechnet
0,0	5	260,0—282,2	0,333	(Hälfte = 0,167)
0,03	5	137,5—152,7	0,181	—
0,77	10	119,8—133,3	0,159	0,145
1,03	5	105,2—115,9	0,138	0,139
1,78	4	98,4—102,1	0,124	0,121
3,78	5	68,7— 88,7	0,096	0,085
4,80	5	60,5— 67,0	0,080	0,071

Versuch IV. Die Glasröhre *B* wurde mit der in 4 Tagen angesammelten Emanation gefüllt; bei der Überführung in die Kapillarröhre wurde aber durch Zufall eine beträchtliche Menge Luft zugelassen. Beim Fortpumpen dieser Luft wurde auch der größere Teil der Emanation mit fortgeschafft.

Zeit in Tagen	Anzahl der Beobachtungen	Grenzwerte von $p \cdot v$	Volumen in mm³	Volumen in mm³, auf Grund elektrisch bestimmter Abfallsgeschwindigkeit berechnet
0,0	8	45,6—48,6	0,058	(Hälfte = 0,029)
0,04	5	19,1—26,3	0,0275	—
0,89	4	14,1—14,9	0,0178	0,0247
2,89	4	12,7—15,5	0,0172	0,0173

Versuch V. Wir waren so glücklich, eine ausnahmsweise feine Quarzröhre zu erhalten. Diese lieferte viel bessere Ergebnisse als Glasröhren, weil das Haften viel schwächer war, so schwach, daß es praktisch vernachlässigt werden konnte. Der Durchmesser dieser Röhre war 0,208 mm, ihre Länge 45,4 mm. Es wurde die in 5 Tagen angesammelte Emanation eingeführt. Die ausführlichen Messungsergebnisse während der ersten anderthalb Stunden sind bereits weiter oben[1]) mitgeteilt worden. Die weiteren Messungen ergaben:

Zeit in Tagen	Anzahl der Beobachtungen	Grenzwerte von $p \cdot v$	Volumen in mm³
0,0	4	291,5—319,0	0,375
0,11	1	—	0,192
0,875	1	—	0,192
1,93	1	—	0,188
2,93	1	—	0,195

Das Volumen sank in ungefähr anderthalb Stunden auf die Hälfte herab, wie bereits früher gezeigt wurde, und blieb darnach konstant. Nach der letzten Ablesung wurde die Röhre erhitzt und dreiviertel Stunden lang abgekühlt. Das Volumen betrug 0,298 mm³. Die Röhre wurde dann $1\frac{1}{4}$ Stunde lang erwärmt, und nach einer Abkühlung von einer halben Stunde wurde die erste Ablesung gemacht. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

1) Siehe oben, S. 260.

Zeit in Minuten	Volumen in mm³
0	0,471
20	0,269
75	0,197
95	0,181
120	0,179

Das anfänglich erhaltene große Volumen muß entweder darauf zurückzuführen sein, daß die Abkühlungszeit nicht lang genug gewesen war, oder darauf, daß die Röhre zuvor mit Helium behandelt worden war (s. weiter unten), von dem ein Teil möglicherweise abgegeben worden ist. Nach weiteren 120 Stunden war das Volumen auf 0,169 mm³ herabgesunken, um dann auf diesem Werte zu verharren. Die Kurve, welche die Abfallsgeschwindigkeit darstellt, ist den Kurven I und II der Figur 2 streng vergleichbar.

Versuch VI. In dieselbe Quarzröhre wurde die in 4 Tagen entwickelte Emanation eingebracht. Die Zahlen über die anfängliche Änderung sind schon oben[1]) mitgeteilt worden. Der weitere Verlauf der Änderung geht aus Nachstehendem hervor:

Zeit in Tagen	Volumen in mm³	Volumen in mm³ berechnet
0	0,187	(Hälfte = 0,093)
0,875	0,079	0,079
2,85	0,066	0,056
3,85	(0,079)	—

Sobald die erste Umwandlung vollständig verlaufen war, wurde der Einfluß, den eine Änderung der Temperatur ausübt, in der Weise untersucht, daß die Röhre mit einem Mantel von Benzoldampf und Chlorobenzoldampf umgeben wurde; die Siedepunkte dieser Stoffe liegen bei 80° bezw. 132°. Die durch die höhere Temperatur bewirkte Änderung wurde am zweiten, dritten und vierten Tage beobachtet. Schließlich wurde ein Versuch mit einem Dampfmantel von Chinolin (Siedepunkt 237°) ausgeführt, aber leider drang an der Verbindungsstelle zwischen Quarz und Glas eine Spur von Luft ein, so daß hinsichtlich des wahren Druckes einige Unsicherheit herrschte.

In der folgenden Tabelle sind die unter der Überschrift „Dissoziation" stehenden Zahlen auf Grund der Annahme berechnet, daß die schnelle Veränderung auf das halbe Volumen von Assoziation herrührt,

1) Siehe oben, S. 260.

und daß die Temperaturänderung zu einer teilweisen Dissoziation geführt hat. Aus dem beobachteten Volumen haben wir das theoretische Volumen bei 0° und 760 mm berechnet; der Bruch

$$\frac{(\text{Volumen bei } T^0, \text{ auf } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm umgerechnet})}{(\text{Volumen bei } t^0, \text{ auf } 0^0 \text{ und } 760 \text{ mm umgerechnet})},$$

— wo T die Temperatur des heißen Dampfes und t die Zimmertemperatur bedeutet —, stellt die Dissoziation dar, welche zwei Raumteile des ursprünglichen oder ein Raumteil des assoziierten Gases liefern. Die Ergebnisse sind überaus bemerkenswert, insofern als, falls wir annehmen würden, daß die Zunahme auf der Freigabe von Helium seitens der Wandung der Röhre (die, wie wir weiter unten darlegen werden, bereits mit Helium behandelt worden war) beruht, das Volumen um so größer sein müßte, je höher die Temperatur ist. Nun ist aber das Volumen bei 132° kleiner als bei 80°, beide auf 0° umgerechnet, und diese Beobachtung schließt auch die mögliche Annahme aus, daß die anfängliche Volumenänderung einer Adsorption zuzuschreiben sei. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich. Das ursprüngliche Volumen der Emanation war 0,187 mm³.

Zeit	Temperatur	Druck in mm	Beobacht. Volumen in mm³, auf 760 mm umgerechnet	Dissoziation
12. April, 5h 20′ p. m.	80°	483,4	0,217	1,90
12. April, 6h 15′ p. m.	19,9°	479,3	0,094	1,40
12. April, 7h 8′ p. m.	132°	481,0	0,127	
13. April, 11h 45′ a. m.	17,4°	469,4	0,079	1,28
13. April, 12h 20′ p. m.	132°	470,5	0,101	
15. April, 11h 20′ a. m.	16,2°	472,0	0,066	1,36
15. April, 12h 10′ p. m.	132°	472,7	0,134	
16. April, 11h 15′ a. m.	16,3°	209,0	0,084	1,29
16. April, 12h 5′ p. m.	132°	213,0	0,102	
16. April, 4h 18′ p. m.	237°	479,9	0,196	1,33

Die annähernde Übereinstimmung zwischen den Zahlen für die Dissoziation bei 132° an den 4 Tagen ist ein starker Beweis dafür, daß diese Zahlen selbst richtig sind; und die Übereinstimmung zwischen den tatsächlich beobachteten Volumina und den auf Grund elektrischer Messungen berechneten zeigt, daß der größte Teil des Heliums okkludiert gewesen ist, und daß er das Verhältnis nicht stört.

Bei dieser ganzen Untersuchung sind die tatsächlichen Volumina

bei Temperaturen gemessen worden, die zwischen 10° und 20° schwankten und sind dann auf 0° umgerechnet worden. Die eben angeführten Zahlen liefern den bündigen Beweis dafür, daß die Expansion der Emanation anomal ist. Für kleine Temperaturunterschiede kann indessen das Gay-Lussacsche Gesetz als gültig angenommen werden.

Für die Benutzung der in den vorstehenden Tabellen mitgeteilten Zahlen war es erforderlich, daß wir in der Lage waren, uns eine Vorstellung darüber zu bilden, welche Rolle die Adsorption oder Okklusion von Gas seitens der Röhrenwandung spielt. Wir haben deshalb über diesen Gegenstand besondere Versuche angestellt.

6. Die Adsorption oder Okklusion von Helium, Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff durch Glas und Quarz.

Zu diesen Versuchen benutzten wir denselben Apparat. Der Behälter *H* wurde niemals gehoben; dagegen wurde, nachdem das Gas in den ganzen Apparat eingelassen worden war, der Hahn *K* geschlossen und Quecksilber durch Heben des Behälters *M* in die Kapillarröhre hinein getrieben. Durch Senken des Quecksilberspiegels unter die Gabel und Öffnen des Hahnes *K* konnten wir im Bedarfsfalle etwas Gas entfernen.

Versuch VII. Nachdem wir den Niederschlag, den wir für Radium *D* ansahen, in der Röhre *A* beobachtet hatten, erhitzten wir ihn mit einer gemessenen Menge Sauerstoff. Falls sich ein Oxyd gebildet haben würde, hätte eine meßbare Volumenabnahme eintreten müssen. In 24 Stunden nahm das Volumen von 1,782 auf 1,579 mm³ ab; das entspricht einer Abnahme um 11,4 v. H. Bei erneuter Erwärmung der Röhre kehrte das Volumen wieder auf den Wert 1,782 mm³ zurück.

Versuch VIII. Wir untersuchten die Röhre *B* vor der Einführung der Emanation mit Helium. 1,165 mm³ zogen sich in zwei Stunden bis auf 1,113 mm³ zusammen; das bedeutet einen Volumenverlust von 4,5 v. H. Nach 24 Stunden war das Endvolumen 1,090 mm³, was einer Zusammenziehung um 6,4 v. H. entspricht. Wir führten weiteres Helium in dieselbe Röhre ein und in 18 Stunden zogen sich 7,933 mm³ auf 7,903 mm³ zusammen.

Versuch IX. Nachdem zwei Mengen Emanation in der Röhre *B* gemessen worden waren, führten wir eine gemessene Menge Kohlensäure in diese Röhre ein. In zwei Stunden hatten sich 3,265 mm³ auf 3,218 mm³ zusammengezogen, was einer Adsorption von nur 1,4 v. H. entspricht.

Versuch X. Die Quarzröhre wurde vor ihrer Verwendung mit

Emanation zunächst mit Helium untersucht. Es trat eine beträchtliche Zusammenziehung ein. Da die Abnahme der ausgesetzten Oberfläche proportional ist, so liefern die Ergebnisse eine logarithmische Kurve.

Zeit in Stunden	Volumen in mm³	Logarithmus des Volumens	Anzahl der Beob-achtungen	Grenzwerte von $p.v$	Abnahme v. H.
0,0	0,665	823	5	509,0—556,9	—
2,25	0,598	777	5	458,1—506,8	10,7
23,75	0;377	576	4	281,1—323,0	43,3
47,25	0,254	405	5	196,8—212,9	61,8
94,5	0,110	041	4	86,3— 90,7	83,4

In Figur 4 sind die Logarithmen der Volumina als Funktion der Zeit aufgetragen. Es ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine gerade Linie.

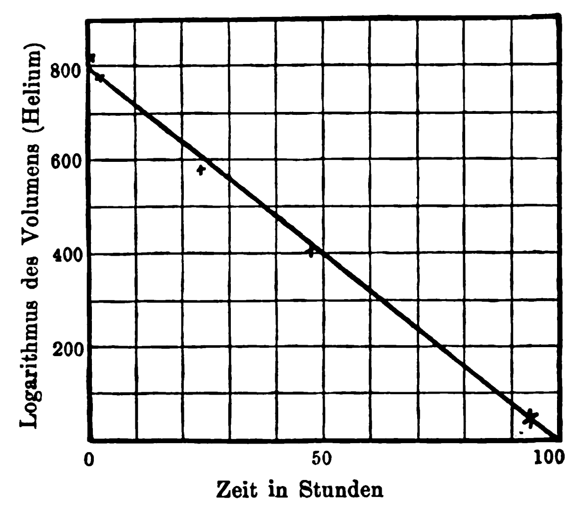


Fig. 4.

Versuch XI. Nach Beendigung der Versuche V und VI mit der Emanation wurde die Röhre wiederum mit Helium untersucht. Das Volumen blieb unverändert. Darnach wurde eine Röhre untersucht, die zur selben Zeit gemacht worden war, in 24 Stunden fand eine Volumenabnahme um 2,5 v. H. statt. Die Röhre wurde eine Viertelstunde lang in der Gebläseflamme erhitzt, und darnach nahm das Gasvolumen beträchtlich zu, ein Zeichen dafür, daß die Röhre Gas okkludiert hatte. Dieses Gas wurde nicht wieder absorbiert.

Versuch XII. Es wurde eine neue Quarzröhre von größerem Durchmesser mit einer Länge von 18,1 mm an den Apparat angeschmolzen. Sie wurde ausgepumpt und stark erhitzt; dann wurde Helium eingeführt. In 20 Stunden waren 0,5 v. H. verschwunden. Darauf wurde die Röhre 20 Minuten lang in der Gebläseflamme erhitzt und gleichzeitig ausgepumpt, und dann wurde eine neue Menge Helium eingebracht. In 20 Stunden betrug die Zusammenziehung 1,2 v. H., in 24 Stunden 2 v. H., und nach drei Tagen 2,7 v. H.

Versuch XIII. Um die Wiederherstellung der Anfangsbedingungen zu versuchen, bei denen die schnelle Absorption von Helium stattfand, öffneten wir die beim Versuch VI benutzte Röhre wieder, reinigten sie mit einem Gemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure, wuschen sie gründlich mit Wasser aus und trockneten sie in einem Strome trockener Luft. Darnach schmolzen wir sie wieder zu, befestigten sie am Apparate, pumpten sie leer und erhitzten sie eine Viertelstunde lang in der Gebläseflamme. Nachdem die Röhre sich eine Stunde lang abgekühlt hatte, ließen wir Helium ein; während der ersten 10 Minuten verschwand 1 v. H. des Volumens, in einer Stunde 3 v. H.; und in 18 Stunden 5,5 v. H. Eine weitere Änderung trat nicht ein.

Versuche XIV, XV und XVI. Die Röhre wurde eine Viertelstunde lang in der Gebläseflamme erhitzt und dabei fortwährend ausgepumpt. Nachdem sie sich eine Stunde lang abgekühlt hatte, wurde Kohlensäure zugelassen; in einer halben Stunde waren weniger als 0,5 v. H. verschwunden, und in 18 Stunden 2,1 v. H. Ähnliche Versuche wurden mit Wasserstoff und mit Sauerstoff angestellt. Wasserstoff verlor in 18 Stunden 2,5 v. H. seines Volumens und Sauerstoff in derselben Zeit 1,1 v. H.

7. Erörterung der Versuchsergebnisse.

Aus den soeben mitgeteilten Versuchen kann man schließen, daß die Adsorption aller Gase, mit Ausnahme von Helium, unter gewöhnlichen Verhältnissen unerheblich ist. Versuch X zeigt indessen, daß eine Quarzglasröhre bei Lufttemperatur Helium absorbieren oder okkludieren kann, nach der Behandlung mit Emanation ist dieses Vermögen verschwunden. Es ist uns nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, welche die Okklusion begünstigen; wenn aber Helium aus Emanation gewonnen wird, oder wenn die Röhren bei Gegenwart eines Gases von Röntgenstrahlen getroffen werden, so wird das Helium oder

das Gas absorbiert. Campbell Swinton hat gezeigt[1]), daß im letzteren Falle das Helium in Gestalt von Bläschen in dem Glase okkludiert wird, welche mit Hilfe des Mikroskops nachgewiesen werden können. Es ist angenommen worden, daß die ungeheure Geschwindigkeit der von der Emanation ausgehenden Teilchen eine ähnliche Wirkung hervorbringe und veranlasse, daß das Helium ebenso schnell absorbiert wie erzeugt wird. Die Ergebnisse der Versuche I bis VI im einzelnen (besonders die des Versuches III) zeigen einen bemerkenswerten Parallelismus zwischen den beobachteten Volumina und den auf Grund elektrischer Messungen berechneten, wenn man die Hälfte des Anfangsvolumens zum Ausgangspunkt nimmt. Aber in allen Fällen überschreitet das beobachtete Volumen allmählich das berechnete. Im Versuch I ist nicht nur die Zusammenziehung kleiner als sie sein müßte, sondern es ist sogar tatsächlich eine Ausdehnung beobachtet worden. Wir können annehmen, daß die Röhre nach und nach für Helium mehr und mehr undurchlässig wird; möglicherweise wirkt der Überzug von Radium *D*, welcher sich auf der Oberfläche niederschlägt, als ein Schutzpanzer gegen den Anprall. Da die Emanation das Drei- bis Vierfache ihres Volumens an Helium hervorbringt, so steigt notwendigerweise das Volumen, wenn die Absorption aufhört.

Dieser Parallelismus erhöht die Bedeutung des Unterschiedes zwischen dem allmählichen Abfall und der anfänglichen Änderung, die in $1^1/_4$ Stunde praktisch vollendet ist. Es ist offensichtlich, daß man die anfängliche Änderung nicht auf Adsorption oder Okklusion zurückführen kann, denn Kohlensäure, ein Gas, welches hinsichtlich der Temperatur, bei welcher es sich verdichtet, der Emanation einigermaßen ähnlich ist, wird praktisch nicht adsorbiert. Wenn also die Adsorption, weil zur Erklärung der schnellen Volumenabnahme unzureichend, ausscheidet, so bleiben nur zwei Erklärungsmöglichkeiten übrig: 1. Die Emanation zersetzt sich in einen festen Körper, welcher sich an der Röhrenwandung niederschlägt, und läßt ein Gas zurück, welches nur die Hälfte des ursprünglichen Raumes einnimmt; oder aber 2. das einatomige Gas Em_1 wird zweiatomig, Em_2, wobei folgerichtig sein Volumen auf die Hälfte herabsinkt.

Die erste Annahme ist überaus unwahrscheinlich. Eine solche Zersetzung müßte nämlich unter allen Verhältnissen Platz greifen; sie

1) Proc. Roy. Soc. **79**, 134, 1907.

würde keine plötzliche Volumenverminderung herbeiführen, wenn die Emanation von den beigemischten Gasen getrennt wird. Andererseits ist nachgewiesen worden, daß die Emanation einen festen Körper absetzt, welcher nacheinander verschiedene Stufen als Radium *A*, *B*, *C*, *D* usw. durchläuft. Der Körper wird dem normalen Zerfall gemäß gebildet. Wenn die Annahme richtig wäre, so würde er von dem zweiten Gase, Em_2, abgesetzt werden. Sicherlich ist das nicht der in Rede stehende hypothetische feste Körper. Drittens müßte, wenn eine merkliche Menge eines festen Körpers abgeschieden würde, diese die unmittelbare Wirkung haben, die Okklusion von Helium zu verhindern. Helium wird aber während vier oder fünf Tagen fast vollständig okkludiert.

Die zweite Annahme steht mit allen bekannten Tatsachen in Einklang. Die Umwandlung von Em_1 in Em_2 bedingt eine Exponentialkurve, und eine solche ist in Wirklichkeit gefunden worden. Weiter mußte eine Temperatursteigerung eine Dissoziation zur Folge haben, und das ist beobachtet worden; bei 80^0 waren 90 v. H. dissoziiert, und bei 132^0 nur 40 v. H. Ein solches Ergebnis ist unerwartet, steht indessen mit der Annahme nicht in Widerspruch. Die Rutherfordsche Reihe würde dann heißen: $Ra — Em_1 — Em_2 — RaA — RaB — RaC$ usf.

Die Kurven in Fig. 2 dürften leichter verständlich werden, wenn man den Verlauf der Bildung von Em_2 aus Em_1 betrachtet. Diesen erhält man, wenn man von dem Anfangsvolumen das Volumen zur Zeit *t* abzieht. Die Zahlen in der vierten Spalte sind nach der Gleichung

$$V_t / V_\infty = 1 - e^{\lambda t}$$

berechnet, wo λ dieselbe Bedeutung hat wie früher. Der Wert von λ ist 0,0764, und V_∞ ist zu 0,102 genommen worden.

Zeit in Minuten	Gesamtvolumen in mm³	Volumen von Em_2 in mm³	Berechnetes Volumen in mm³
0	0,187	0,000	0,000
7	0,147	0,040	0,042
11	0,129	0,058	(0,058)
14	0,118	0,069	0,067
16,5	0,110	0,077	0,073
20	0,104	0,083	0,080
25	0,101	0,086	0,087
36	0,092	0,095	0,096
45	0,090	0,097	0,099
64	0,087	0,100	0,101
75	0,085	0,102	0,1017

Die Übereinstimmung würde bei Messungen großer Gasvolumina eine gute sein; in Anbetracht der geringen Größe der tatsächlich gemessenen Volumina ist sie bewunderungswürdig eng.

Rutherford und andere haben nachgewiesen, daß Radium *A*, *B* und *C* eine halbe Lebensdauer von nur wenigen Stunden haben, daß dagegen Radium *D* eine halbe Lebensdauer von vierzig Jahren hat. Wir glauben, daß der braune, halbwegs metallische Niederschlag, den wir im Verlaufe dieser Untersuchungen häufig gesehen haben, nur aus diesem Stoffe bestehen kann. Wenn eine Röhre mit diesem Stoffe geglüht, so leuchtet der Teil, welcher diesen Stoff enthält, während der Teil, welcher nur der Berührung mit Quecksilber ausgesetzt gewesen ist, nicht leuchtend bleibt. Dieser Stoff bildet nicht leicht ein Oxyd; wir sind gegenwärtig mit seiner genaueren Untersuchung beschäftigt.

Die Lebensdauer des Radiums.

Unter der Annahme, daß ein Atom Radium ein Atom Emanation hervorbringt, und daß beide Gase einatomig sind, fanden Ramsay und Soddy aus ihren beiden Versuchen, daß die mittlere Lebensdauer des Radiumatoms 1050 bezw. 1150 Jahre sei. Bei dem ersten Versuch nahmen sie das nach 24 Stunden gemessene Volumen von 0,027 mm^3 als richtig an und berechneten daraus das ursprüngliche Volumen. Beim zweiten Versuch nahmen sie das ursprüngliche Volumen; dieses war viel kleiner, weil das Auspumpen weiter getrieben worden und zweifellos Emanation mit beseitigt worden war.

Wir haben Gründe für die Annahme angeführt, daß das ursprüngliche Volumen für das einatomige Gas richtig ist. Das Mittel aus drei ziemlich gut übereinstimmenden Versuchen ergab in 3,86 Tagen 0,310 mm^3 Emanation aus 87,7 Milligramm metallischen Radiums in Gestalt von Bromid und Sulfat. Die Berechnungsweise ist dieselbe wie die von Ramsay und Soddy und mag in Anbetracht der Bedeutung des Ergebnisses hier nochmals kurz wiederholt werden.

Aus 1 Gramm Radium werden in 3,86 Tagen 3,535 mm^3 Emanation gebildet werden. Ist Q die Menge der Emanation, welche im radioaktiven Gleichgewicht vorhanden ist, Q_t die zur Zeit t, in Tagen gemessen, erzeugte, und λ eine Konstante, die den an einem Tage sich verwandelnden Bruchteil der Emanation darstellt, so gilt:

$$Q_t/Q = 1 - e^{-\lambda t},$$

und $\lambda = 0{,}1796$. Unter Verwendung dieser Formel wird die an einem Tage gebildete Emanationsmenge zu 1,162 mm^3 gefunden. Nun nimmt 1 Gramm Radium unter der Annahme, daß es ein einatomiges Gas ist,

$(2 \times 11,2)/_{225} = 0,1$ Liter $= 10^5$ mm^3 ein, und der täglich sich ändernde Bruchteil des Radiums beträgt $1,162 \times 10^{-5}$. Die durchschnittliche Lebensdauer wird das Reziproke dieser Zahl sein, also:

$$\frac{10^5}{1,162} \text{ Tage} = 236 \text{ Jahre.}$$

Dieser Wert weicht durchaus von dem Zahlenwert ab, den Rutherford und andere auf Grund theoretischer Betrachtungen erhalten haben.

University College, London.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. Juli 1907.)

Berichte.

Bericht über die Einwirkung von Resonatoren, Drähten, sowie von Gittern aus Resonatoren und Drähten auf elektrische Wellen.

Von **Clemens Schaefer.**

Gerne folge ich der Aufforderung von Professor Stark, über die im Titel genannten Erscheinungen zu berichten, denn sie hängen aufs innigste zusammen mit der modernen Theorie der Elektrizität, der sogen. Elektronentheorie. Diese ist eine Weiterbildung — und zwar eine atomistische — der ursprünglichen Maxwellschen Theorie, die alle Körper, einschließlich des Lichtäthers, als kontinuierliche Medien auffaßt und durch nur drei Konstanten (die Leitfähigkeit σ, die Dielektrizitätskonstante ε, die Permeabilität μ) ihr elektrodynamisches Verhalten erschöpfend zu charakterisieren beansprucht. Sie leistet dies in der Tat im allgemeinen im Gebiete der langen elektrischen Wellen bis herab zu Wellen von ungefähr 50 cm Länge.[1]) Unterhalb dieser Wellenlänge, und im besondern im Gebiete der Licht- und Wärmestrahlung komplizieren sich diese einfachen Verhältnisse

1) Bei Metallen reicht die Grenze viel weiter hinab, bis zu etwa 10 μ.

derartig, daß man sofort einsieht: Es ist unmöglich, dieser Mannigfaltigkeit mit drei Konstanten Herr zu werden. Die Körper zeigen für Wellen von dieser Periode selektive Reflexion und Dispersion, während die reine Maxwellsche Theorie für Nichtleiter, von denen im folgenden immer die Rede sein soll, einen konstanten, von der Wellenlänge λ unabhängigen Brechungsindex und vollkommene Durchlässigkeit verlangt.

Mit der Theorie der Dispersion und selektiven Reflexion trat zum ersten Male ein atomistisches Element zu der Maxwellschen Theorie hinzu, indem man sich hier vorstellt, daß in das Dielektrikum diskrete Partikelchen eingelagert sind, die um bestimmte Gleichgewichtslagen mit einer bestimmten Eigenperiode schwingen können. Durch diese Partikelchen, die man heute als Elektronen bezeichnen würde, werden die „Störungen" hervorgebracht, die man unter den Namen Dispersion und Absorption zusammenfaßt. Um dies zu zeigen, gehen wir aus von der Maxwellschen Gleichung:

$$\frac{4\pi}{c} j = \operatorname{curl} \mathfrak{H}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{H}$ die magnetische Kraft, j die Gesamtströmung bezeichnet. Letztere setzt sich zusammen aus dem Leitungsstrom Λ, dem Verschiebungsstrom V und dem Konvektionsstrom K, der durch die Bewegung der betreffenden Partikelchen entsteht. In einem völlig nichtleitenden Medium ist der Leitungsstrom gleich null; der Verschiebungsstrom ist gegeben durch die Gleichung:

$$V = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \tag{2}$$

wo $\mathfrak{E}$ die elektrische Kraft bedeutet. Der Konvektionsstrom ist gleich

$$K = \mathfrak{N} e \frac{\partial \mathfrak{s}}{dt}, \tag{3}$$

wenn $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Partikelchen, e ihre Ladung und $\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t}$ ihre Geschwindigkeit bedeutet. Also ist unter unsern Voraussetzungen nach Gleichung (1)

$$\frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{4\pi \mathfrak{N} e}{c} \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{H}. \tag{4}$$

Dazu tritt nun noch eine Beziehung zwischen $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{E}$, die in folgender Gleichung enthalten ist:

$$m \frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial t^2} + \varrho \frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} + p \mathfrak{s} = e \mathfrak{E}; \tag{5}$$

diese Gleichung stellt die Schwingung eines Elektrons unter dem Einflusse der äußeren elektrischen Kraft $\mathfrak{E}$ dar.

Da $\mathfrak{E}$, und folglich $\mathfrak{s}$, nach der Zeit periodisch von der Form $e^{\frac{it}{T}}$ sind, so bestehen die Beziehungen:

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} = \frac{i}{T}\mathfrak{s}; \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{s}}{\partial t^2} = \frac{i}{T}\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} = -\frac{i}{T^2}\mathfrak{s} \text{ usf.}$$

Dann wird Gleichung (5):

$$\left(\frac{m i}{T} + \varrho + \frac{p T}{i}\right)\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} = \frac{e T}{i}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} \tag{6}$$

oder

$$\frac{\partial \mathfrak{s}}{\partial t} = \frac{e}{p + \frac{\varrho i}{T} - \frac{m}{T^2}}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}; \tag{7}$$

setzt man dies in Gleichung (4) ein, so folgt:

$$\frac{1}{c}\left\{\varepsilon + \frac{4\pi \mathfrak{N} e^2}{p + \frac{\varrho i}{T} - \frac{m}{T^2}}\right\}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{H}.$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{4\pi \mathfrak{N} e^2}{p} = \varepsilon_1, \quad \frac{\varrho}{p} = a, \quad \frac{m}{p} = b,$$

so ist

$$\frac{1}{c}\left\{\varepsilon + \frac{\varepsilon_1}{1 + \frac{a i}{T} - \frac{b}{T^2}}\right\}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \frac{\varepsilon(T)}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{H}. \tag{8}$$

Für ein Dielektrikum würde nach der reinen Maxwellschen Theorie auf der linken Seite von (8) der Ausdruck $\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}$ stehen; durch die Berücksichtigung der Konvektionsströme ist also an Stelle von ε die Größe $\varepsilon(T)$ getreten. Setzt man

$$\varepsilon(T) = (\nu - i k)^2,$$

so bedeutet ν den Brechungsindex, k die Absorptionskonstante. Nennt man noch T_0 die Eigenperiode der schwingenden Teilchen, so ergibt sich folgende Abhängigkeit von ν und k von T (Fig. 1, $n = \nu$):

1. $T \neq T_0$: ν fällt mit wachsendem T; k ist kaum von Null verschieden (normale Dispersion).

2. $T = T_0$: ν steigt mit wachsendem T; k hat beträchtliche Werte (anomale Dispersion).

Was wir hier aus der graphischen Darstellung entnommen haben, hätten wir ebensogut aus der Diskussion der Gleichungen für ν und k schließen können; nur der Kürze halber haben wir hier den ersteren

Weg vorgezogen. Wenn wir das Resultat formulieren wollen, können wir etwa folgendermaßen zusammenfassen.

„In der Nähe der Eigenwellenlänge der schwingenden Partikelchen findet eine starke Absorption statt; wir haben an dieser Stelle einen „Absorptionsstreifen“. In diesem nämlichen Gebiet ist die Dispersion anomal, d. h. der Brechungsindex wächst mit wachsender Wellenlänge; außerhalb dieses Gebiets verhält sich der Brechungsindex normal.“

Aus dem Bestreben, den Gedankengang dieser Theorie in die Praxis umzusetzen, sind die Versuche hervorgegangen, die den Gegen-

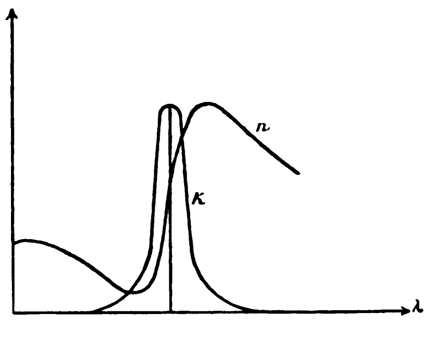


Fig. 1.

stand des folgenden Berichtes bilden: Es werden in ein Dielektrikum (meistens Luft) schwingungsfähige Gebilde eingelagert, sogenannte Resonatoren. Dann ist es möglich, die aus der Theorie gefolgerten Erscheinungen auch da zu beobachten, wo sie ohne diese Einlagerungen auf Grund der reinen Maxwellschen Theorie nicht vorhanden sind. —

Wir werden mit der Untersuchung des folgenden Falles beginnen: Ebene elektrische Wellen, die in Luft fortschreiten, fallen auf einen linearen Resonator; es ist die Störung zu bestimmen, die durch denselben hervorgebracht wird. Dabei beschränken wir uns auf den stationären Zustand, in dem der Resonator, welches auch immer seine Eigenperiode T_0 sein möge, nach den bekannten Gesetzen der erzwungenen Schwingung immer in der Periode der auffallenden Welle schwingt. Dieser Fall ist von M. Planck[1]) untersucht und unter gewissen vereinfachenden Annahmen, namentlich der, daß die Dimensionen des Resonators klein gegen die Wellenlänge sind, gelöst worden.

1) M. Planck, Wied. Ann. 56, 1, 1896.

Das Feld setzt sich in diesem Falle zusammen aus der primären Welle, deren Komponenten, wie gewöhnlich, mit X_1 Y_1 Z_1 L_1 M_1 N_1 bezeichnet werden, und der sekundären Störungswelle, die von dem Resonator ausgeht; ihre Komponenten werden durch X_0 Y_0 Z_0 L_0 M_0 N_0 bezeichnet. Diese Störungswelle ist nun bereits von H. Hertz[1]) vollständig bestimmt worden. Wir wollen die Längsrichtung des Resonators mit der Z-Achse zusammenfallen lassen; dann ist die magnetische Komponente N_0 stets gleich Null. Die Maxwellschen Gleichungen reduzieren sich in diesem Falle auf die folgenden:

I	II
a) $\frac{1}{c}\frac{\partial X}{\partial t} = -\frac{\partial M}{\partial z}$,	a) $\frac{1}{c}\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}$,
b) $\frac{1}{c}\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial z}$,	b) $\frac{1}{c}\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}$,
c) $\frac{1}{c}\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}$,	c) $0 = \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}$,
d) $\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0.$	d) $\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} = 0.$

Der Gleichung (IId) kann man offenbar genügen, wenn man folgendermaßen ansetzt:

$$L_0 = \frac{1}{c}\frac{\partial F}{\partial y},$$

$$M_0 = -\frac{1}{c}\frac{\partial F}{\partial x}.$$

Aus Bequemlichkeitsgründen wählen wir für die Funktion F die Form:

$$F = \frac{\partial \Pi}{\partial t}.$$

Also werden

$$L_0 = \frac{1}{c}\frac{\partial \Pi^2}{\partial t\, dy},$$

$$M_0 = -\frac{1}{c}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t\, dx}, \tag{9}$$

$$N_0 = 0.$$

Die magnetischen Kräfte sind demnach alle auf die Bestimmung der Funktion Π zurückgeführt. Vermittels der Gleichungen Ia—Ic gelingt dasselbe für die elektrischen Kräfte. Man erhält so:

1) H. Hertz, Wied. Ann. **36**, 1, 1889.

$$
(10) \qquad \begin{aligned} X_0 &= + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x \, \partial z}, \\ Y_0 &= + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y \, \partial z}, \\ Z_0 &= - \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y^2} \right). \end{aligned}
$$

Jetzt ist noch eine Bedingungsgleichung für die Funktion Π aufzustellen; diese erhalten wir folgendermaßen: Wir setzen die Werte z. B. für L_0 Y_0 Z_0 in die Gleichung (IIa) ein. Dann folgt:

$$
\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2} \right],
$$

oder

$$
\frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Pi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \Pi}{\partial z^2} \right] = 0.
$$

Diese Gleichung kann erfüllt werden durch die Annahme:

$$
(11) \qquad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = \Delta \Pi.
$$

Wir führen nun Polarkoordinaten ein durch die Definitionen:

$$
\begin{aligned} x &= r \cos \varphi \cos \vartheta, \\ y &= r \sin \varphi \cos \vartheta, \qquad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \\ z &= r \sin \vartheta. \end{aligned}
$$

In Polarkoordinaten ausgedrückt, nimmt Gleichung (11) folgende Gestalt an:

$$
(12) \qquad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (r \Pi) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Pi).
$$

Die Lösung der Gleichung (12) ist bekanntlich:

$$
\pi = \frac{A}{r} f(r - ct) + \frac{B}{r} \varphi(r + ct),
$$

wo f und φ beliebige Funktionen vom Argumente $r \mp ct$ bedeuten. $f(r-ct)$ stellt eine vom Zentrum nach außen mit der Geschwindigkeit c fortschreitende Störung dar, während $\varphi(r+ct)$ eine Störung darstellt, die von außen nach dem Zentrum hineilt. Wir haben es nur mit ersterer Art zu tun und setzen deshalb

$$
\Pi = \frac{A}{r} f(r - ct),
$$

wofür wir spezieller annehmen, indem wir Schwingungsdauer T, Wellenlänge λ und Phasenkonstante δ_0 einführen:

$$
(13) \qquad \Pi = \frac{A}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta_0 \right).
$$

Die durch (13) dargestellte Störung ist eine Kugelwelle, die von innen nach außen fortschreitet. Wir wollen nun die Energie berechnen, die in einer Periode T von dem Erreger nach außen gestrahlt wird. Diese wird nach dem Poyntingschen Satze geliefert durch das Integral

$$S_0 = \frac{c}{4\pi}\int_0^T dt \int dS[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]_n,$$

wobei das Zeitintegral über eine ganze Periode, das Oberflächenintegral über eine beliebige, den Resonator umschließende Fläche erstreckt ist. Als solche nehmen wir hier eine Kugel von sehr großem Radius. Die elementare Ausrechnung ergibt:

$$S_0 = \frac{16\pi^4 A^2}{3\lambda^3}. \tag{14}$$

Der Resonator wird diesen Schwingungszustand nur dann beibehalten können, wenn er von außen aufrecht erhalten wird. Denn nach Formel (14) tritt in jeder Periode eine bestimmte Energiemenge aus einer den Resonator umschließenden Hülle heraus. Falls nicht diese im nämlichen Betrage pro Periode dem Resonator nachgeliefert wird, so wird die in ihm bestehende Schwingung gedämpft sein und nach kurzer Zeit ersterben.

Wir können dies verhindern, indem wir auf den Resonator von außen eine beliebige („primäre") Welle auffallen lassen; wir betrachten dieselbe hier als eben; die elektrische Kraft sei nach der Z-Achse polarisiert; die Wellen sollen von großen Werten von x nach kleinen fortschreiten, dann ist:

$$\begin{aligned} X_1 &= 0, & L_1 &= 0, \\ Y_1 &= 0, & M_1 &= B\cos 2\pi\left(\frac{t}{T_0} + \frac{x}{\lambda} - \delta\right). \\ Z_1 &= B\cos 2\pi\left(\frac{t}{T_0} + \frac{x}{\lambda} - \delta\right). & N_1 &= 0. \end{aligned} \tag{15}$$

Wir haben nun im Außenraum ein Feld mit den Komponenten:

$$\begin{gathered} X_1 + X_0,\ Y_1 + Y_0,\ Z_1 + Z_0, \\ L_1 + L_0,\ M_1 + M_0,\ N_1 + N_0. \end{gathered} \tag{16}$$

Soll der Zustand stationär sein, so muß, wie schon vorher bemerkt, durch die primäre Welle dem Resonator die Strahlung S gerade wieder ersetzt werden, d. h. die Amplituden A der „sekundären" und B der „primären" Welle müssen in einem ganz bestimmten Verhältnisse stehen, das wir zu ermitteln haben.

Dazu verhilft uns wieder der Poyntingsche Satz. Wir legen um den Resonator eine Kugelfläche, welche aber die Erreger der primären Wellen nicht mit einschließt. Wir haben dann in bekannter Weise

das „äußere“ Produkt von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zu bilden, und dessen Normalkomponente über die Fläche und die Zeit einer Periode zu integrieren.

Nun besteht aber $\mathfrak{E}$ (und ebenso $\mathfrak{H}$) nach (16) aus zwei Teilen:

$$\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_0, \; \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_0;$$

also ist

$$[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] = [(\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_0)(\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_0)] = [\mathfrak{E}_1\,\mathfrak{H}_1] + [\mathfrak{E}_0\,\mathfrak{H}_0] + [\mathfrak{E}_1\,\mathfrak{H}_0] + [\mathfrak{E}_0\,\mathfrak{H}_1].$$

Der Wert des ersten Klammerausdruckes hängt nur von der primären Welle, der des zweiten nur von der sekundären ab; während der dritte und vierte sowohl von der primären, als von der sekundären Welle abhängig ist. Wir haben nun jeden dieser Ausdrücke mit dt und dS zu multiplizieren und in der angegebenen Weise zu integrieren. Die Integrale wollen wir in leicht verständlicher Weise folgendermaßen bezeichnen:

S_1 entspricht der ersten Klammer, ebenso S_0 der zweiten;

S_{10} entspricht der dritten und vierten Klammer.

S_1 ist aber gleich Null, da die Fläche S die primären Erreger ausschließt; auch S_0 kennen wir: es ist gegeben durch Gleichung (14).

Es bleibt noch zu berechnen:

$$S_{10} = \int_0^T dt \int \left\{ [\mathfrak{E}_1\,\mathfrak{H}_0]_n + [\mathfrak{E}_0\,\mathfrak{H}_1]_n \, dS. \right.$$

Auch diese Integration läßt sich durchführen [1]) und ergibt folgendes Resultat:

(17) $$S_{10} = - AB\pi \cos(\delta - \delta_0).$$

Die Phasendifferenz $(\delta - \delta_0)$ nähert sich, wie eine eingehendere Untersuchung [2]) lehrt, um so mehr der Null, je mehr die Periode T der primären Wellen mit der Eigenperiode T_0 des Resonators übereinstimmt; für $T = T_0$ wird also

(17a) $$\underset{T=T_0}{S_{10}} = - AB\pi.$$

Die vom Resonator „absorbierte Energie“ S_{10} ist dann ein Maximum. Die Bedingung des stationären Zustandes ist aber

$$S_1 + S_0 + S_{10} = 0;$$

also:

$$\frac{16\pi^4 A^2}{3\lambda^3} + AB\pi \cos(\delta - \delta_0) = 0;$$

1) M. Planck, loc. cit. S. 6 ff.

2) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 3. Abschnitt, S. 100—129.

d. h.

$$A = \frac{3\lambda^3}{16\pi^3} B \cos(\delta - \delta_0). \tag{18}$$

Damit ist die gestellte Aufgabe vollkommen gelöst.

Setzt man nun die „primäre" Welle (X_1 Y_1 Z_1) und die „sekundäre" (X_0 Y_0 Z_0) zusammen (nach den Regeln der Addition von Vektoren), so ergibt sich das resultierende Feld. Für die Punkte hinter dem Resonator ($\varphi = \pi$, $\vartheta = \pi$) ergibt sich immer eine Schwächung, eine Schirmwirkung, oder in der Sprache der Optik, eine „Absorption" (besser „selektive Reflexion"). Vor dem Resonator ($\varphi = 0$, $\vartheta = 0$) bilden sich stehende Wellen. Die hinter dem Resonator verursachte Schwächung der Strahlungsintensität nimmt mit wachsendem r allmählich zu Null ab, entsprechend dem Umstande, daß in sehr großer Entfernung die Intensität der störenden Kugelwelle zu Null herabgesunken ist.

Denken wir uns jetzt statt eines Resonators deren viele in regelmäßiger Anordnung auf einer ebenen Fläche verteilt, so erhalten wir ein „Resonatorengitter". Theoretisch wäre der Fall so zu behandeln, daß man als „primäre" Welle für jeden Resonator die einfallende ebene Welle und die Summe der von allen andern Resonatoren ausgehenden Kugelwellen zu beobachten hätte, was natürlich die exakte Behandlung ungemein erschwert. Wenn dagegen die Anordnung der Resonatoren nicht dicht ist, d. h. die gegenseitigen Abstände groß gegen die Wellenlänge sind, so kann man den Fall so auffassen, als ob jeder Resonator unabhängig von allen andern ist. Dann verhält sich das Gitter qualitativ genau so, wie ein einzelner Resonator. Das Gitter hat aber einen sogleich zu besprechenden Vorzug vor der Verwendung eines einzelnen Resonators. Denn die Resonatoren des Gitters werden von einer senkrecht auffallenden ebenen Welle in derselben Phase angetroffen: Die von jedem einzelnen Resonator ausgehende Kugelwelle ist also mit allen andern gleichphasig. Solche setzen sich aber nach dem elementaren Huyghensschen Prinzip zu einer ebenen Welle von überall gleicher Intensität zusammen. Über die ebene „primäre" Welle lagert sich dann eine ebenfalls ebene „sekundäre" Welle. Mit andern Worten: Hinter dem Gitter tritt in jeder Entfernung r dieselbe Schwächung der Intensität ein, während dies bei einem einzelnen Resonator, wie oben auseinandergesetzt, keineswegs der Fall ist. Darin ruht die große Überlegenheit, die das Gitter für experimentelle Versuche vor der Verwendung eines einzelnen Resonators besitzt, obwohl eine exakte Theorie nur für den letzteren vorhanden ist. Natür-

lich gilt das nur für Gitter, bei denen die Resonatoren in hinreichend großen Abständen angeordnet sind. Das Experiment ergibt, daß dies bis zu Entfernungen von etwa $^3/_4$ Wellenlänge herab noch merklich der Fall ist.

Auf ein solches Resonatorengitter (von der Periode T_0) wollen wir nun verschiedene primäre Wellen auffallen lassen, deren Periode T von einem unterhalb T_0 liegenden Werte allmählich bis zu einem T_0 übertreffenden Werte ansteigt. Wir messen für jede primäre Periode T die Schwächung hinter dem Gitter, und zwar am zweckmäßigsten in Prozenten der „freien" Strahlung, d. h. derjenigen, die ohne Einschaltung eines Resonatorengitters vorhanden ist. Trägt man die Werte der T als Abszissen und der gemessenen „Absorption" (wie wir von jetzt ab kurz statt Schwächungen sagen wollen) als Ordinaten auf, so erhält man folgendes Bild:

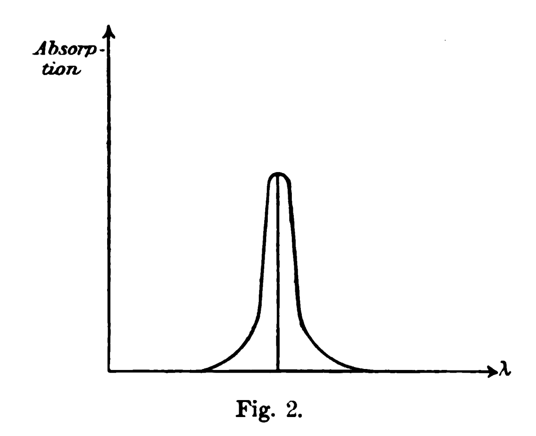


Fig. 2.

d. h. für $T = T_0$ erhalten wir das Maximum der Absorption, das ist aber genau das, was nach der allgemeinen, oben skizzierten Theorie der Dispersion und auch nach den Formeln (17) und (17a) zu erwarten war. Wir haben hier in dem Resonatorengitter ein Medium mit einem Absorptionsstreifen, um optisch zu reden, vor uns.

Die experimentelle Anordnung, mit der diese Versuche gemacht sind, ist folgende: Im Brennpunkte eines Hohlspiegels H_1 ist ein Hertzscher Erreger angebracht. Seine Konstruktion ist aus folgenden Angaben zu ersehen: Die beiden Erregerhälften haben eine Länge von 3 cm und eine Dicke von 5 mm. Sie sind auf der Außenseite mit Schraubengewinde versehen und können in die Wandungen eines entsprechend dimensionierten Hartgummihohlzylinders eingeschraubt werden,

wie Fig. 3 zeigt. Die einander zugekehrten Enden werden nach Angabe von Laugwitz[1]) zweckmäßig mit in der Figur ebenfalls sichtbaren kleinen Aluminiumspitzen versehen, zwischen denen der Funke in Petroleum überspringt. Die Regulierung erfolgt durch die Schraubenwindungen. Die Zuführungen sind in der Zeichnung kenntlich gemacht. Ein solcher Erreger sendet eine gedämpfte Welle von bestimmter Länge aus. Um dieselbe variieren zu können, können die Erregerhälften durch passend gewählte Stifte verlängert werden (siehe Fig. 3 rechts). Man erhält so leicht ein Wellenlängenintervall von 6—30 cm.

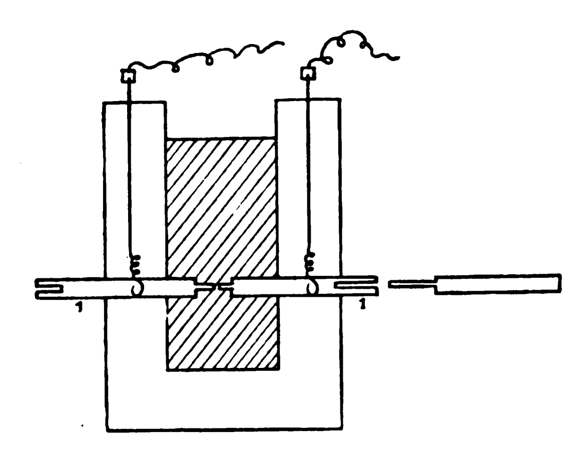


Fig. 3.

Dieser Erreger liefert in Verbindung mit dem Hohlspiegel H_1 (Fig. 4) die ebenen „primären" Wellen; der Strahlengang wird zweckmäßig noch durch mehrere Metalldiaphragmen D_1 und D_2 begrenzt. Als Empfänger dient ein Klemenčičsches Thermoelement, welches ebenfalls im Brennpunkt eines mit H_1 identischen Hohlspiegels H_2 angebracht ist. Die Resonatorenhälften des Thermoelementes können ebenfalls durch Steckkontakte verlängert werden und werden auf die jedesmalige Erregerlänge abgestimmt.[2]) Das Thermoelement ist in Verbindung mit einem sehr empfindlichen Kugelpanzergalvanometer. Zwischen die beiden Diaphragmen, D_1 und D_2, ist noch ein Holzdiaphragma D_3 eingeschalten, an dem das zu untersuchende Resonatorengitter G angebracht werden

1) M. Laugwitz, Inaug.-Diss. Breslau 1907; auch Physik. Zeitschr. **8**, 378 ff., 1907.

2) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **16**, 106, 1905.

kann. Man mißt einmal die Strahlung ohne Gitter („freie“ Strahlung), dann nach Einschaltung desselben. So erhält man die „Absorption“ in Prozenten der „freien“ Strahlung.

Die Gitter selbst werden folgendermaßen hergestellt: Auf eine dünne Glas- oder Hartgummiplatte werden in parallelen Reihen die Resonatoren aufgeklebt, die aus Stanniol gefertigt sind. Sie bestehen aus kleinen Metallstreifchen, deren Breite klein gegen ihre Länge ist, etwa im Verhältnis 1:10. Ein solcher Resonator von der Länge l hat eine Eigenwellenlänge $\lambda = 2l$; er verhält sich so wie eine offene Orgelpfeife. Statt die Resonatoren auf eine Unterlage aufzukleben, kann man sie auch vermittels Fäden an einem Holzrahmen befestigen. Diese Anordnung empfiehlt sich namentlich dann, wenn man den Einfluß verschiedener Dielektrika studieren will; man taucht dann den Holzrahmen mit Resonatoren einfach in die betreffende Flüssigkeit ein.[1])

Die ganze Anordnung ist aus der nachstehenden Fig. 4 ersichtlich.

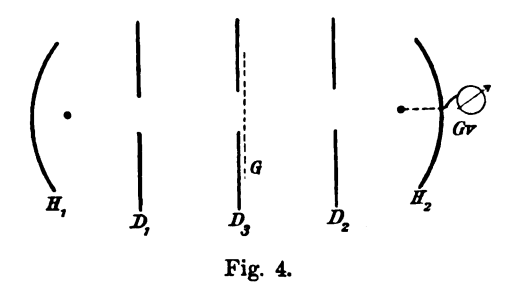


Fig. 4.

Derartige Versuche sind zuerst von A. Garbasso[2]) angestellt, aber in ihrer wirklichen Bedeutung zunächst nicht erkannt worden; vielmehr glaubte Garbasso durch sie eine Entscheidung zwischen dem Poincaré-Bjerknesschen und dann Sarasin-de la Riveschen Standpunkt in der Frage der sog. „multiplen Resonanz“ herbeiführen zu können.[3]) Erst durch H. Hertz[4]) wurde Garbasso darauf aufmerksam gemacht, daß in seinen Versuchen ein vollständiges Analogon zu den Erscheinungen der selektiven Reflexion aus der Optik vorliege.

---

1) E. Aschkinaß und Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **5**, 489, 1901.

2) A. Garbasso, Atti Acc. di Torino **28**, 1893; Journ. de Physique (3) **2**, 159, 1893.

3) Vergl. hierzu: Cl. Schaefer und M. Laugwitz, Ann. d. Phys. **20**, 358 ff., 1906.

4) Veröffentlicht in A. Garbasso, Ann. d. Phys. **20**, 846, 1906.

Es muß hier erwähnt werden, daß die Versuche von Garbasso und auch einige andere[1]) spätere nicht mit der oben beschriebenen Anordnung, sondern mit einer etwas abweichenden angestellt worden sind. Das Wesentliche dieser Anordnung tritt am besten hervor durch Gegenüberstellung mit der oben beschriebenen Methode. Bei dieser wurde **ein einziges**, während der Untersuchung konstantes Resonatorengitter verwendet und die Länge der primären Wellen verändert, wie oben ausführlich dargelegt. Man kann aber auch — und das geschieht bei dieser zweiten Methode — die primäre Welle, d. h. Erreger und Empfänger, konstant halten und dafür eine Reihe von Resonatorengittern verwenden, bei denen die Resonatorenlänge variabel ist. Man findet auch hier natürlich die größte „Absorption" für dasjenige Gitter dessen Eigenperiode mit der des Erregers übereinstimmt. Dabei zeigt sich indes eine eigentümliche Schwierigkeit, die bei der ersten Methode gar nicht auftritt. In den genannten Arbeiten von Paetzold und von Blake und Fountain wird die Veränderung des Resonatorengitters in folgender Weise vorgenommen: Sie gehen von einem Resonatorengitter aus und schneiden dann einfach an jedem Resonator ein bestimmtes Stück ab, und so fort. Dann erhält man durch das jedesmalige Abschneiden ein Gitter mit einer andern Eigenperiode. Dennoch ist diese auf den ersten Blick einwandfrei erscheinende Methode nicht zulässig. Denn die „Absorption" eines Gitters hängt außer von der Periode der Resonatoren natürlich auch von ihrer Anzahl und Anordnung ab. Die Frage ist also die: Wie müssen Gitter von verschiedener Periode konstruiert werden, damit sie, mit einem konstanten Erreger untersucht, dasselbe Resultat ergeben, wie man sie bei der ersten Methode mit einem Gitter erhält, welches mit verschieden großen „primären" Wellen untersucht wird? Betrachten wir zu diesem Zwecke die erste Methode noch etwas genauer: Wir haben ein Resonatorengitter von ganz bestimmter Anordnung. Wir untersuchen dasselbe zunächst mit „primären" Wellen von der Länge λ_1 und dann von der Länge λ_2. Geht man von der Wellenlänge λ_1 zur Länge λ_2 über, so verändern sich, wenn man die jedesmalige Wellenlänge als Maßstab nimmt, sämtliche Lineardimensionen des Gitters im Verhältnis $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. Bei Benutzung der zweiten Methode darf man sich also nicht damit begnügen, die Länge der Resonatoren, d. h. ihre Periode, zu

1) E. Aschkinaß und Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **5**, 489, 1901; M. Paetzold, Ann. d. Phys. **19**, 116, 1906; Blake and Fountain, Physical Review **23**, 257, 1906.

ändern, sondern man muß dies bei sämtlichen Lineardimensionen im nämlichen Verhältnisse tun. Infolge Nichtbeachtung dieses Umstandes in den Arbeiten von Paetzold, Blake und Fountain ist ein Teil der Resultate fehlerhaft, oder besser gesagt, mit den vorliegenden nicht vergleichbar.[1]

Da, wie oben erwähnt und unmittelbar ersichtlich, die diskutierte Schwierigkeit bei der ersten Methode überhaupt gar nicht auftritt, so gebe ich dieser Methode den Vorzug.

An dieser Stelle sei noch einer andern Fehlerquelle gedacht, die sich gleichfalls bei Paetzold und aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei Blake und Fountain vorfindet. Es ist oben ausführlich auseinandergesetzt worden, daß die von einem ebenen Resonatorengitter ausgehenden Störungswellen sich zu einer einzigen ebenen Welle zusammensetzen. Das ist aber, wie man aus dem oben durchgeführten Gedankengange leicht ersieht, nur dann der Fall, wenn die primäre Welle gleichfalls eine ebene Welle ist, denn nur dann trifft bei senkrechter Incidenz diese die sämtlichen Resonatoren in gleicher Phase. Ist dagegen die primäre Welle keine ebene, so ist die Störungswelle des Resonatorengitters es ebenfalls nicht, und dann gehen alle Vorzüge, die die Benutzung eines Gitters mit sich bringt und die oben auseinander gesetzt worden sind, verloren. Ja, es ist möglich, daß die Erscheinung, die man dann erhält, ganz anders wird, wie bei richtiger Anordnung. Es ist nämlich möglich — und Paetzold hat das wirklich beobachtet —, daß das Einschieben eines Resonatorengitters keine Schwächung, sondern im Gegenteil eine Vermehrung der Intensität hervorruft. Dies ist folgendermaßen zu erklären:

1) Genaueres hierüber siehe Cl. Schaefer, Phys. Rev. **24**, 421 ff., 1907.

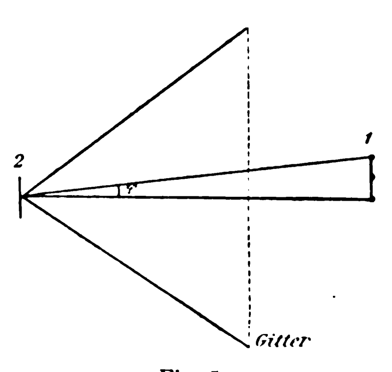


Fig. 5.

In der Figur 5 bedeutet 1 den Erreger, von dem, da er nicht im Brennpunkte eines Hohlspiegels sich befindet, Kugelwellen ausgehen. Nach dem Empfänger (2) gelangt von der Strahlung nur ein sehr kleiner Teil, der dem Öffnungswinkel φ entspricht. Schaltet man aber ein Resonatorengitter ein, so sieht man, daß außer der direkten Strahlung auch noch seitliche Strahlung von den an der Peripherie liegenden Resonatoren auf das Thermoelement gelangen kann. Es kann so wirklich der oben geschilderte Fall eintreten, daß ein Gitter die Strahlung verstärkt. Natürlich darf man daraus nicht, wie Paetzold getan hat, auf die Unrichtigkeit der Versuche Garbassos und der späteren Autoren (Aschkinaß, Schaefer) schließen. Vielmehr liegt der ganze Unterschied in der Versuchsanordnung. Versuche, wie die Paetzoldschen, bei denen die primären Wellen nicht eben sind, haben eben mit den in vorliegendem Berichte geschilderten nichts zu tun.[1] Ähnliche anomale Erscheinungen haben auch Blake und Fountain beobachtet; ich vermute — mit Sicherheit kann ich es nicht sagen, da der Text an dieser Stelle zu wenig Auskünfte über die Anordnung gibt — den nämlichen Grund. Auf die Erklärung, die Blake und Fountain von dieser Erscheinung — sie nennen dieselbe „Extratransmission" — gegeben haben, komme ich weiter unten noch zurück.

Fassen wir also zusammen, so ist zu sagen, daß bei richtiger Anwendung die zweite Methode der ersten gleichwertig ist. Freilich wird niemand bestreiten, daß die erste der zweiten an Einfachheit und Durchsichtigkeit überlegen ist. Das Resultat beider Methoden ist, wie schon oben hervorgehoben, immer eine Schwächung, deren Maximum eintritt, wenn die Periode der Primärschwingung mit der Eigenperiode des Gitters übereinstimmt.

Wir gelangen jetzt zur Besprechung einer weiteren Analogie mit der Optik. Denkt man sich ein Resonatorengitter, dessen Resonatoren in das Dielektrikum „Luft" eingebettet sind, in ein anderes Dielektrikum, z. B. Äther, eingetaucht, so wird dadurch die „Eigenperiode" jedes Resonators geändert. Denn es folgt ganz allgemein[2]) aus der Maxwellschen Theorie, daß die Schwingungsdauer eines beliebigen Systems, die in Luft den Wert T_0 hat, sich durch Einlagerung des Systems in ein Dielektrikum von der Dielektrizitätskonstante ε mit $\sqrt{\varepsilon}$

1) E. Aschkinaß, Ann. d. Phys. **19**, 841, 1906; Cl. Schaefer und Max Laugwitz, Ann. d. Phys. **20**, 355, 1906; A. Garbasso, Ann. d. Phys. **20**, 846, 1906.

2) Vergl. z. B. M. Abraham, Wied. Ann. **66**, 441, 1898.

multipliziert. Man kann sich dies auch folgendermaßen veranschaulichen [1]): Wir denken uns einen Resonator als ein System von Kapazität C und Selbstinduktion L, und wenden darauf die Kirchhoff-Thomsonsche Formel an, wonach

$$T_0 = 2\pi\sqrt{LC}.$$

Tauchen wir den Resonator in das andere Dielektrikum ein, so wird seine Kapazität $C \cdot \varepsilon$, also seine neue Eigenperiode

$$T = 2\pi\sqrt{LC\varepsilon} = T_0\sqrt{\varepsilon}.$$

Freilich ist die Anwendung dieser Formel nur für quasistationäre Ströme gestattet, d. h. die Dimensionen des schwingenden Systems müssen klein gegen die Wellenlänge sein, was bei Resonatoren keineswegs der Fall ist. Doch zeigt es sich hier, wie in andern Fällen, daß die für quasistationäre Ströme gültigen Formeln auch über dieses Gebiet hinaus ihre Anwendbarkeit, wenigstens qualitativ, beibehalten. Wir werden uns auch im folgenden vielfach mit Vorteil dieser vereinfachten Darstellung bedienen.

Was beobachtet man nun, wenn man die Resonatoren aus Luft in ein anderes Dielektrikum bringt? Die „Absorptionskurve" muß sich natürlich ändern, und zwar muß sich das Maximum der „Absorption" nach längeren Wellenlängen verschieben, denn die Eigenperiode des Gitters ist ja größer geworden. Hat man mehrere Dielektrika von den D. K. ε_1 ε_2 ε_3 zur Verfügung, so erhält man also folgendes Bild (die Zeichnung 6 ist schematisch ausgeführt):

1) Diese Darstellung habe ich durchgeführt im Archiv d. Math. u. Phys. **10**, 113, 1906.

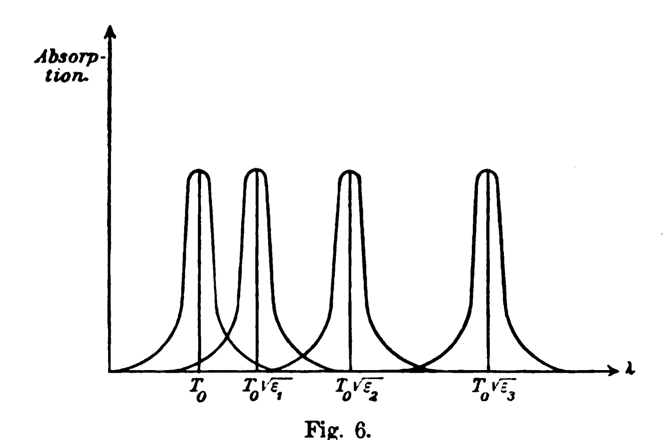


Fig. 6.

Diese Versuche sind tatsächlich von Aschkinaß und Schaefer[1]) mit dem geschilderten Erfolge angestellt worden. Die Messungen sind so genau, daß man sogar Dielektrizitätskonstanten auf diese Weise messen kann. Wie man aus der Figur sofort ersieht, verhalten sich die Abszissen der Maximalabsorptionen wie die Wurzeln aus den Dielektrizitätskonstanten. Für Äther, Aceton, Benzol erhielten die genannten Physiker folgende Werte des Brechungsindex, die mit von andern Forschern gefundenen vorzüglich übereinstimmen:

	Aschkinaß und Schaefer	Nernst und Drude
Aceton	4,7	4,6
Benzol	2,04	2,07
Äther	1,52	1,52

Die Quadrate dieser Zahlen ergeben die Dielektrizitätskonstante.

Auch diese Verschiebung des Absorptionsstreifens hat nun ihr optisches Analogon in der sog. Kundtschen Regel. Löst man eine Substanz, welche das Licht innerhalb eines eng begrenzten Spektralgebietes stark absorbiert, in verschiedenen farblosen Flüssigkeiten, so variiert die Lage der Absorptionsstreifen nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit, die eben in der Kundtschen Regel ihren Ausdruck findet. Dieselbe sagt aus, daß das Absorptionsgebiet um so weiter nach längeren Wellen hin verschoben wird, je größer das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ist. Als Brechungs- und Dispersionsvermögen bezeichnet Kundt die Konstanten a und b in der Formel

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2},$$

wo n den Brechungsindex, λ die Wellenlänge bedeutet. Wie man sieht, ist diese Fassung nicht sehr genau; denn Kundt war damals noch nicht in der Lage, zu entscheiden, welche von beiden Größen, ob Brechungsindex oder Dispersionsvermögen die entscheidende Rolle spielt, da bei den von ihm untersuchten Substanzen Brechungsindex und Dispersionsvermögen sich gleichsinnig änderten. Durch die obige Untersuchung ist klar gestellt, daß der Brechungsindex ($=\sqrt{\varepsilon}$) die entscheidende Rolle spielt. Die bisherigen Prüfungen der Kundtschen Regel im sichtbaren Gebiet vermochten keine sichere Entscheidung darüber zu geben, ja, sie haben dazu geführt, daß man die Richtigkeit

1) E. Aschkinaß und Schaefer, Ann. d. Phys. 5, 485, 1901.

der Regel anzweifelte; das liegt daran, daß die Lösung der Substanz ein äußerst komplizierter und in den Molekülbau sehr einschneidender Vorgang ist, so daß es als zweifelhaft bezeichnet werden muß, ob Lösungen desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln überhaupt vergleichbar sind. Wir haben hier einen der nicht seltenen Fälle vor uns, wo erst durch Versuche mit elektrischen Wellen optische Streitfragen erledigt werden konnten.

Die Resonatorengitter, die wir bisher behandelten, konnten behandelt werden wie ein einzelner Resonator, weil die Elemente des Gitters in hinreichend großen Abständen angeordnet waren. Auf die Komplikation des Problems, wann diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, habe ich schon oben hingewiesen; eine exakte Lösung desselben existiert zurzeit nicht. Dennoch ist die Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung von Resonatoren eines hinreichend „dichten" Gitters insofern interessant und von Bedeutung, als sie wiederum mit einer optischen Streitfrage zusammenhängt. Es handelt sich um die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Dieses sagt bekanntlich aus, daß es für die Absorption einer gasförmigen Substanz nur auf das Produkt aus Druck und Schichtdicke ankommt (für gelöste Substanzen tritt an Stelle des Druckes die Konzentration), d. h. nach diesem Gesetze absorbiert ein Gas vom Drucke 1 Atmosphäre und einer Schichtdicke von 1 Meter genau so viel, wie es unter dem Drucke von 2 Atmosphären bei einer Schichtdicke von $^1/_2$ Meter usf. absorbieren würde. Man kann dies auch so ausdrücken, daß man sagt: Für die Absorption kommt es nur auf die Anzahl der absorbierenden Moleküle an, ohne Rücksicht auf ihren in beiden Fällen verschiedenen physikalischen Zustand. Bei einem Gitter tritt an Stelle des Wortes „absorbierendes Molekül" das Wort „Resonator". Man hätte also, wollte man diese Frage für Resonatorengitter ausscheiden, sehr „dichte" mit sehr „weiten" Gittern zu vergleichen.

Ich habe diese Untersuchung im Anschluß an die Theorie der Dispersion und Absorption von M. Planck[1]) durchgeführt. Planck hat in derselben gerade diese Frage nach der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes untersucht. Er findet dasselbe bestätigt für geringe Drucke oder Konzentrationen; dagegen durchaus ungültig für hohe Werte von Druck und Konzentration. Im besondern kommt er zu dem Schlusse, daß der Absorptionsstreifen sich verbreitert, und zwar un-

---

1) M. Planck, Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wissensch. 1, 470, 1902; ibid. 1, 480, 1903.

symmetrisch, stärker nach der Seite der längeren Wellen hin; ferner soll sich das Maximum der Absorption ebenfalls nach längeren Wellen hin verschieben.

Eine direkte Prüfung der Planckschen Theorie durch unsere Resonatorengitter ist zwar ausgeschlossen, da erstere nur unter vielen einschränkenden Bedingungen gültig ist, die bei den letzteren nicht erfüllt sind. Immerhin ersieht man aus der Theorie doch, wie interessant die Frage ist, und ferner, welche Erscheinungen man erwarten kann.

Ich habe deshalb die Untersuchung für Resonatorengitter durchgeführt[1]) und will das Resultat gleich vorweg nehmen: Bei dichten Gittern ändert sich die Absorptionskurve, wenn man die Abstände der Resonatoren ändert, d. h. es lassen sich Fälle realisieren, in denen das Beersche Gesetz nicht gilt.

Andererseits aber sind die Verschiebungen des Absorptionsstreifens keineswegs immer im Sinne der Planckschen Theorie, was nach dem vorhin Gesagten nicht wundernehmen kann.

Um die komplizierten Verhältnisse, die hier offenbar vorliegen, einigermaßen zu entwirren, wollen wir auf die Resonatoren wieder die Gesetze der quasistationären Strömung anwenden. Wir betrachten der Einfachheit halber nur zwei nebeneinander liegende Resonatoren. Jedem von ihnen schreiben wir eine Kapazität C_0, eine Selbstinduktion L_{11} zu; der Koeffizient der wechselseitigen Induktion sei L_{12}, der Widerstand w_1. Diese beiden Resonatoren werden durch eine äußere (primäre) periodische Kraft zu Schwingungen erregt. Die Differentialgleichungen lassen sich für beide sofort hinschreiben:

$$(19)\quad \begin{aligned} \frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{w_1}{L_{11}} \frac{d i_1}{dt} + \frac{i_1}{L_{11} C_0} &= -\frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_2}{dt^2} + A e^{\nu i t}, \\ \frac{d^2 i_2}{dt^2} + \frac{w_1}{L_{11}} \frac{d i_2}{dt} + \frac{i_2}{L_{11} C_0} &= -\frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_1}{dt^2} + A e^{\nu i t}. \end{aligned}$$

i_1 und i_2 bedeuten die Stromstärken in den beiden Resonatoren, A ist die Amplitude der „primären“ erregenden Schwingungen, ν ihre Frequenz. Nun sind nach Voraussetzung beide Resonatoren völlig identisch, und wegen der vollkommenen Symmetrie kann man ohne weiteres $i_1 = i_2 = J$ setzen, so daß die beiden Gleichungen (19) sich zu der folgenden zusammenziehen:

$$(20)\quad \frac{d^2 J}{dt^2}\left(1 + \frac{L_{12}}{L_{11}}\right) + \frac{w_1}{L_{11}} \frac{dJ}{dt} + \frac{J}{L_{11} C_0} = A e^{\nu i t},$$

1) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **16**, 106, 1905.

deren partikulares Integral die Form hat:

$$J = i_1 = i_2 = \frac{A e^{i(\nu t - \psi)}}{\sqrt{(\nu_0{}^2 - \nu^2)^2 + \frac{w_1{}^2 \nu^2}{(L_{11} + L_{12})^2}}}, \tag{21}$$

wo r_0 die Eigenfrequenz des Resonatorenpaares $= \sqrt{\frac{1}{(L_{11} + L_{12}) C_0}}$ bedeutet, und

$$\tang \psi = \frac{\frac{w_1 \nu}{L_{11} + L_{12}}}{\nu_0{}^2 - \nu^2}$$

ist.

Betrachten wir diese Gleichung nun genauer. Maximales Mitschwingen ergibt sich, wie früher, für $r = r_0$, d. h. wenn die Eigenperiode der Resonatoren übereinstimmt mit der Periode der auffallenden Strahlung; für diesen Fall wird die Phasenverschiebung $\psi = \pi/2$. So ergibt sich auch hier derselbe Charakter der Erscheinung, wie bisher: Wir erhalten einen Absorptionsstreifen, dessen Maximum an bestimmter Stelle liegt. Freilich liegt dieses Maximum keineswegs an der Stelle, wo es für ein „weites" Gitter oder einen einzelnen Resonator liegen würde. Diese Frage wollen wir nun noch etwas genauer untersuchen und müssen dabei zwei Fälle unterscheiden: 1. Die zwei Resonatoren liegen horizontal nebeneinander:



Sie wenden einander die ungleichnamig geladenen Enden zu, was nach bekannten Sätzen der Elektrostatik zur Folge hat, daß die Kapazität C_1 sich bei Annäherung der Resonatoren vergrößert, gleichzeitig wächst auch der Koeffizient der wechselseitigen Induktion. Nun ist die Periode eines einzelnen Resonators $T_0 = 2\pi\sqrt{L_{11} C_0}$; nähert man dagegen in der angenommenen Weise einen zweiten, so wird die nunmehrige Periode

$$T_1 = 2\pi\sqrt{(L_{11} + L_{12}) C_1},$$

wo C_1 nach dem Vorhergehenden größer ist als C_0. Also ist $T_1 > T_0$; durch die Annäherung des zweiten Resonators in horizontaler Richtung wird also das Maximum des Absorptionsstreifens nach längeren Wellen verschoben, in Übereinstimmung mit der Forderung der Planckschen Theorie.

2. Die Resonatoren liegen vertikal untereinander:

Dann wird durch Annäherung die Kapazität vermindert, die wechselseitige Induktion vergrößert, so daß man a priori nicht sagen kann, in welcher Richtung die Verschiebung des Absorptionsmaximums vor sich geht. Experimentell gefunden habe ich immer, daß das Absorptionsmaximum sich im Gegensatz zur Planckschen Theorie nach kleinen Wellen verschiebt.

Die genaueren Belege dafür finden sich in meiner Arbeit über selektive Eigenschaften von Resonatorengittern enthalten. Nur ein Beispiel möchte ich hier des genaueren anführen, weil es zeigt, daß in diesem Falle das Beersche Gesetz nicht erfüllt war. Es wurden folgende Gitter (α und β) benutzt.

Die horizontalen Reihen bestanden aus vier Resonatoren derselben Dimensionen, die bei α eine Distanz von 1 cm, bei β von 0,2 cm halten. Sechs solcher Reihen befanden sich untereinander in Abständen von 6 cm bei beiden Gittern. Sie unterscheiden sich also nur durch die horizontalen Abstände der Vertikalkolumnen, so daß die Überlegungen des ersten Falles hier anzuwenden sind. In der Tat zeigt Kurve β eine starke Verschiebung nach längeren Wellen. Da die Anzahl der Resonatoren (24) in beiden Fällen dieselbe war, ist dies eine Abweichung vom Beerschen Gesetz.

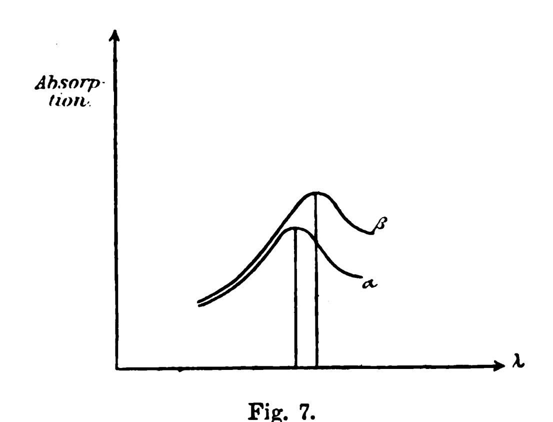


Fig. 7.

Im allgemeinen werden bei einer dichteren Gitteranordnung beide Effekte, sowohl der des Falles 1 als auch der von Fall 2 zur Geltung kommen und man ersieht schon daraus, wie kompliziert die Erscheinungen werden können und wieweit wir noch von einer exakten Theorie entfernt sind.

Fast identische Überlegungen sind später auch von Blake und Fountain[1]) angestellt worden; auch ihre Resultate stimmen im großen und ganzen mit den oben dargelegten überein. Betreffs der Abweichungen vergl. man die kritischen Bemerkungen über ihre Versuchsanordnung auf Seite 286.

Hiermit ist über sämtliche Arbeiten berichtet, die sich mit der selektiven „Absorption“ von Resonatorengittern beschäftigt haben; es bleiben noch diejenigen zu besprechen, die die Dispersion von Medien untersucht haben, in die Resonatoren eingelagert sind. Es ist am Eingange dieses Berichtes ausführlich dargelegt worden, daß Absorption und Dispersion innig zusammen gehören, da sie die nämliche Ursache haben. Es ist daher fast selbstverständlich, daß man versucht hat, Dispersion von solchen Medien nachzuweisen. Dieser Nachweis gelang zuerst A. Garbasso und E. Aschkinaß.[2]) Sie gaben einem solchen Medium — dasselbe bestand aus Resonatorengittern verschiedener Größe — prismatische Form und ließen ein paralleles Bündel von variabler Länge unter dem nämlichen Einfallswinkel auffallen. Die Dispersion mußte sich dann darin zeigen, daß den verschiedenen auffallenden Wellenlängen verschiedene Ablenkungen und mithin verschiedene Brechungsindizes entsprechen. Das war in der Tat bei den geschilderten Versuchen der Fall. Da die Perioden der einfallenden Strahlung aus technischen Gründen (um eine allzu starke „Absorption“ zu vermeiden) stark von der Eigenperiode des „Resonatorenmediums“ (wie wir kurz sagen wollen) differierte, so befanden sich Garbasso und Aschkinaß im Gebiete der normalen Dispersion, wo der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge abnimmt. Daß dies in der Tat von ihnen gefunden wurde, zeigt die folgende Tabelle:

Länge des Meßresonators	Länge der Resonatoren des Prismas	Einfallswinkel	Ablenkung δ
3 cm		40^0	$9^0 16'$
4 cm	1,5 cm		$7^0 18'$
6 cm			$5^0 24'$

Es ist bereits der Grund angeführt worden, weshalb sich die genannten Forscher auf das Gebiet der normalen Dispersion beschränken mußten. Da aber das Gebiet der anomalen Dispersion bei weitem interessanter ist, so habe ich nach einer andern Methode gesucht[3]),

1) Blake und Fountain, loc. cit.

2) A. Garbasso und E. Aschkinaß, Wied. Ann. **53**, 534, 1894.

3) Cl. Schaefer, Ber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, Heft 42.

um dieses letztere zu erschließen. Diese Methode, die viel mehr Energie liefert, ist die bekannte Drudesche, die nur insofern verändert wurde, als es durch eine Umkonstruktion des Apparates möglich wurde, statt einer Wellenlänge ein Wellenlängenintervall (von 72—93 cm) zu benutzen. Damit angestellte Messungen haben in der Tat die Dispersion von „Resonatorenmedien“ messen lassen. Ich gebe die Messungen an einem solchen mit der Eigenwellenlänge 82 cm wieder, die gerade in das zur Verfügung stehende Wellenlängenintervall fällt. Es ergeben sich für dieses Medium folgende zusammengehörige Werte von Wellenlänge und Brechungsindex:

$^1/_2\,\lambda$	n
37,7 cm	1,050
38,0 „	1,045
38,5 „	1,041
39,0 „	1,035
39,5 „	1,030
40,0 cm	1,035
40,9 „	1,040
41,5 „	1,043
42,0 „	1,050
42,7 „	1,050
45,0 „	1,060
46,0 „	1,072

Oberhalb des Horizontalstriches haben wir normale Dispersion; unterhalb dagegen befinden wir uns in dem Gebiete, wo der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge wächst, d. h. im anomalen Dispersionsbereich.

Auch hier ist also die Analogie zu Erscheinungen der Optik eine vollkommene und man darf wohl sagen, daß der der Dispersionstheorie zugrunde liegende Gedankengang auch hier bei dem Resonatorenmedium seine Kraft bewährt hat.

Hier ist der Ort, um die Erklärung der Herren Blake und Fountain von dem Phänomen der sogenannten „Extransmission“ (vergl. S. 288) einer Diskussion zu unterziehen. Sie beobachten folgendes: Das Reflexionsvermögen einer Glasplatte sei γ; dieselbe werde mit Resonatoren beklebt. Dann finden Blake und Fountain bei gewissen Längen der Resonatoren das Reflexionsvermögen von Glasplatte und

Resonatoren kleiner als γ, während man erwarten müßte, es größer zu finden. Sie erklären dies, indem sie die Dispersionserscheinungen heranziehen. Nach der allgemeinen Theorie muß in der Tat ein solches Resonatorengitter variablen Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen besitzen und zwar ist nach der Theorie sehr wohl der Fall möglich, daß der Brechungsindex einer solchen Glasplatte + Resonatoren kleiner ist als der der Glasplatte allein. Im Prinzip ist somit gegen die Erklärung nicht viel einzuwenden; aber ich glaube nicht, daß sie quantitativ haltbar ist. Denn die Variationen des Brechungsindex bei einem solchen Resonatorenmedium sind viel zu klein (vgl. z. B. die Tabelle auf S. 296), um einen Einfluß von der Größe des von Blake und Fountain beobachteten Effektes zu besitzen. Außerdem habe ich ihre diesbezüglichen Versuche kopiert, ohne den Effekt zu beobachten, wie denn auch Aschkinaß und ich ihn nicht gefunden haben. Die wahrscheinliche Erklärung habe ich oben schon auf S. 287 und 288 gegeben.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie Resonatoren und Resonatorengitter gegenüber elektrischen Wellen darbieten, zeigen auch Drähte und Drahtgitter.

Wir wollen uns zunächst mit dem einfachen Falle beschäftigen, daß ein unendlich langer Zylinder vom Radius ϱ, der Leitfähigkeit σ sich im Strahlungsfelde einer ebenen, linear polarisierten elektrischen Welle befinde. Zwei Fälle müssen hier unterschieden werden, je nachdem nämlich der elektrische Vektor parallel oder senkrecht zur Zylinderachse ist.

Man könnte hier denselben Weg einschlagen, den Planck bei der entsprechenden Untersuchung des linearen Resonators eingeschlagen hat; indessen läßt sich dieser Fall in noch allgemeinerer exakter Weise lösen, wie dies von Thomson[1]), Seitz[2]) und W. v. Ignatowsky[3]) geschehen ist. Man transformiert die Maxwellschen Gleichungen zweckmäßig auf Zylinderkoordinaten (r, φ, z), die mit den Cartesischen folgendermaßen zusammenhängen:

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi, \quad z = z. \tag{22}$$

---

1) J. J. Thomson, Rec. researches in Electricity and Magnetism, S. 428 ff.

2) W. Seitz, Ann. d. Phys. **16**, 747, 1905; **19**, 554, 1906.

3) W. v. Ignatowsky, Ann. d. Phys. **18**, 495, 1905.

Nennen wir die in die Koordinatenrichtungen fallenden Komponenten der elektrischen resp. magnetischen Kraft $\mathfrak{E}r$, $\mathfrak{E}z$, $\mathfrak{E}\varphi$ resp. $\mathfrak{H}r$, $\mathfrak{H}z$, $\mathfrak{H}\varphi$, so lauten die Maxwellschen Gleichungen in Zylinderkoordinaten folgendermaßen [1]):

$$(23)\quad \begin{cases} \text{a)} & \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial t} + \dfrac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}z = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial (r\mathfrak{H}\varphi)}{\partial r} - \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \mathfrak{H}r}{\partial \varphi}, \\ \text{b)} & \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{E}r}{\partial t} + \dfrac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}r = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \mathfrak{H}z}{\partial \varphi} - \dfrac{\partial \mathfrak{H}\varphi}{\partial z}, \\ \text{c)} & \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{E}\varphi}{\partial t} + \dfrac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}\varphi = \dfrac{\partial \mathfrak{H}r}{\partial z} - \dfrac{\partial \mathfrak{H}z}{\partial r}, \\ \text{d)} & \dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{H}z}{\partial t} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial (r\mathfrak{E}\varphi)}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \mathfrak{E}r}{\partial \varphi}, \\ \text{e)} & \dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{H}r}{\partial t} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial \varphi} + \dfrac{\partial \mathfrak{E}\varphi}{\partial z}, \\ \text{f)} & \dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{H}\varphi}{\partial t} = -\dfrac{\partial \mathfrak{E}r}{\partial z} - \dfrac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial r}. \end{cases}$$

Wir legen die Achse des Zylinders in die z-Achse und nehmen zunächst den Fall, daß die elektrische Kraft parallel der z-Achse liegt; dann werden $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ unabhängig von z; es verschwinden also die betreffenden Differentialquotienten. Ferner sind $\mathfrak{E}r$ und $\mathfrak{E}\varphi$ gleich Null aus Symmetriegründen. Somit vereinfachen sich die Gleichungen (23) folgendermaßen:

$$(24)\quad \begin{cases} \text{a)} & \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial t} + \dfrac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}z = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial (r\mathfrak{H}\varphi}{\partial r} - \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \mathfrak{H}r}{\partial \varphi}, \\ \text{b)} & \dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{H}r}{\partial t} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial \varphi}, \\ \text{c)} & \dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial \mathfrak{H}\varphi}{\partial t} = \dfrac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial r}. \end{cases}$$

Dazu treten noch die Grenzbedingungen an der Oberfläche der Zylinder, d. h. für $r = \varrho$; diese sagen bekanntlich aus, daß die tangentiellen Komponenten der elektrischen und magnetischen Kraft ($\mathfrak{E}z$ und $\mathfrak{H}\varphi$) stetig sind, d. h.

$$(25)\quad \left.\begin{array}{ll} \text{a)} & (\mathfrak{E}z)_1 = (\mathfrak{E}z)_2 \\ \text{b)} & (\mathfrak{H}\varphi)_1 = \mathfrak{H}\varphi)_2 \end{array}\right\} \text{ für } r = \varrho.$$

Statt (25b) kann man, wie durch Differentiation nach t und Hinzuziehung von (24c) sich leicht ergibt, auch schreiben:

$$(25\text{c})\quad \frac{1}{\mu_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial r}\right)_1 = \frac{1}{\mu_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial r}\right)_2.$$

1) Vergl. z. B. A. Sommerfeld, Wied. Ann. **67**, 237, 1899.

Endlich muß die Störung für $r = \infty$ verschwinden, also

$$(25\text{d})\qquad (\mathfrak{E}z)_{r=\infty} = M e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct+\lambda)} = M e^{\frac{2\pi i}{\lambda}}(ct + r\cos\varphi).$$

Durch elementare Operation gewinnt man dann aus den Gleichungen 24a bis 24c die folgende Beziehung:

$$(26)\qquad \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}z}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial t} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}z}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}z}{\partial \varphi^2}.$$

Da $\mathfrak{E}z$ die einzige Komponente der elektrischen Kraft ist, so können wir der Einfachheit halber den Index z fortlassen. Nun spalten wir von $\mathfrak{E}$ den Zeitfaktor

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda}ct} = e^{int}$$

ab, indem wir setzen

$$(27)\qquad \mathfrak{E} = e^{int}u,$$

wo u unabhängig von t ist. Aus (26) wird dann:

$$(28)\qquad \left(-\frac{\varepsilon\mu n^2}{c^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2}in\right)u = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}.$$

Im Außenraume ist nun $\sigma = 0$; für den Innenraum können wir dagegen das Glied $\frac{\varepsilon\mu n^2}{c^2}$ gegen das zweite $\frac{4\pi\sigma\mu i n}{c^2}$ vernachlässigen; schließen wir ferner die ferromagnetischen Substanzen aus, so dürfen wir ebenfalls $\mu = 1$ sowohl im Innen- wie im Außenraume setzen. Den Wert des Klammerfaktors von u setzen wir zur Abkürzung gleich $-k^2$, wobei die Indizes 1 und 2 auf Außen- resp. Innenraum hindeuten; also ist

$$k_1{}^2 = +\frac{\varepsilon n^2}{c^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2},$$

$$k_2{}^2 = -\frac{4\pi\sigma i n}{c^2}.$$

Entwickeln wir endlich noch u in eine Fouriersche Reihe und zwar in eine Kosinusreihe, da für $+\varphi$ derselbe Wert sich ergeben muß wie für $-\varphi$, so ist

$$u = \sum_0^\infty Q_m \cos m\varphi,$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in (28) folgt für Q_m die Gleichung:

$$(29)\qquad \frac{d^2 Q_m}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dQ_m}{dr} + \left(k^2 - \frac{m^2}{r^2}\right)Q_m = 0,$$

die nichts anderes als die Besselsche Differentialgleichung ist, und deren Integrale die Besselschen Funktionen erster und zweiter Art

(30) $$J_m(kr) \text{ und } K_m(kr) - \frac{i\pi}{2} J_m(kr)$$

vom Argument $p = kr$ sind.

Für den Außenraum ergibt sich dann[1]):

(31) $$\mathfrak{E}_1 = e^{int}\left[\sum_0^\infty a_m \left\{ K_m(p_1) - \frac{i\pi}{2} J_m(p_1) \right\} \cos m\varphi + M e^{ip_1 \cos\varphi}\right]$$

Für den Innenraum:

(32) $$\mathfrak{E}_2 = e^{int} \sum_0^\infty b_m J_m(p_2) \cos m\varphi,$$

wobei die Koeffizienten am durch folgende, für $\nu = \varrho$ zu bildenden Gleichungen bestimmt sind:

(33) $$\frac{2 i^m M}{a_m} = \frac{\frac{k_1}{k_2} K'_m(\pi_1) - \frac{J'_m(\pi_2)}{J_m(\pi_2)} K_m(\pi_1)}{J_m(\pi_1) \frac{J_m'(\pi_2)}{J_m(\pi_2)} - \frac{k_1}{k_2} J_m'(\pi_1)} + \frac{i\pi}{2}.$$

Dabei ist für $m = 0$ der Faktor 2 auf der linken Seite zu unterdrücken; π_1 und π_2 bezeichnen die Werte p_1 und p_2, gebildet für $r = \varrho$. Die Faktoren b_m sind durch eine ähnliche Gleichung wie (33) definiert; da wir dieselben aber nicht benötigen werden, so teilen wir dieselbe nicht mit.

Wir nehmen jetzt einen besonders einfachen Fall, wo nämlich ϱ, der Radius des Zylinders, sehr klein im Verhältnis zur Wellenlänge λ und ferner die Leitfähigkeit σ sehr groß (z. B. für Kupfer) ist Dann ist die Reihe (31) so stark konvergent, daß wir höchstens zwei Glieder zu berücksichtigen brauchen; ferner vereinfacht sich auch (33) ganz erheblich. Endlich wollen wir die nächste Nachbarschaft des Zylinders (r klein) von der Betrachtung ausschließen, so daß wir die asymptotischen Formeln der Besselschen Funktion verwerten können. Es ergibt sich dann nach einfachen Rechnungen:

(34) $$\mathfrak{E}_1 = M e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct + r\cos\varphi)} + \frac{M}{2}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\, e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct - r - \lambda/8)} \left[-\frac{1}{\log \frac{1}{\pi \varrho \gamma i}} + \frac{4\pi^2\varrho^2}{\lambda^2}\cos\varphi \right],$$

wo $\log \gamma = 0{,}5772157$ ist.

Nach unsern Annahmen ist nun $\frac{\varrho}{\lambda}$ eine sehr kleine Zahl; das Glied mit $\cos\varphi$ ist daher schon überflüssig. In diesem einfachsten

1) W. Seitz, loc. cit. S. 749 ff.

Falle setzt sich, ebenso wie beim Resonator, $\mathfrak{E}_1$ zusammen aus der primären Welle

$$\left(M e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct + r\cos\varphi)}\right),$$

über die sich eine sekundäre von dem Betrage:

$$-\frac{M}{2}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\,\frac{1}{\log\frac{\lambda}{\pi\varrho\gamma i}}\,e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct - r - \lambda/8)}$$

lagert. Diese ist natürlich hier, den besondern Verhältnissen unseres Falles entsprechend, keine Kugelwelle, sondern eine Zylinderwelle.

Bildet man den Mittelwert von $\mathfrak{E}_1^2$ für $\varphi = \pi$, d. h. hinter dem Zylinder, so ergibt sich eine Verminderung der Strahlung, die mit wachsendem r asymptotisch der Null nähert, wie es sein muß. Im Falle der Parallelität von elektrischer Kraft und Zylinderachse haben wir also hinter dem Zylinder eine Schirmwirkung oder einen Schatten.

Betrachten wir nun auch der Vollständigkeit halber den Fall, wo nicht die elektrische, sondern die magnetische Kraft parallel zur Achse des Zylinders ist. Durch analoge Überlegungen, die ich hier übergehe, ergibt sich in diesem Falle für die resultierende magnetische Kraft im Außenraume:

$$(35)\ \mathfrak{H}_1 = M e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct + r\cos\varphi)} + \frac{M\varrho^2\pi^2}{r^{1/2}\lambda^{1/2}}\,e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(ct - r - \lambda/8)}[1 + 2\cos\varphi].$$

Das zweite Glied stellt die sekundäre Welle dar, die aber hier proportional dem Querschnitt $\varrho^2\pi$ des Zylinders, d. h. sehr klein ist. Dementsprechend ist auch die Schirmwirkung für $\varphi = \pi$ kaum merklich.[1])

Auch hier machen wir nun denselben Schritt wie bei den Resonatoren; statt eines Zylinders ordnen wir deren viele parallel zueinander in einer Ebene an. Sind die Gitterstäbe weit voneinander entfernt, so dürfen wir folgendes erwarten: Ist der elektrische Vektor parallel den Gitterdrähten orientiert, so tritt hinter dem Gitter starke Schirmwirkung aus, oder anders ausgedrückt: von der auffallenden Energie wird fast nichts hindurchgelassen. Dagegen ist die Schwächung gering, wenn elektrischer Vektor und Gitterdrähte gekreuzt sind. Läßt man eine ebene linear polarisierte Welle so auf das Gitter auffallen, daß der elektrische Vektor einen Winkel von 45° mit der Drahtrichtung bildet, so wird dann nachfolgendes eintreten: Die zur Draht-

1) Eine große Anzahl numerischer Beispiele ist berechnet von W. Seitz in den zitierten Arbeiten.

richtung parallele Komponente der elektrischen Kraft wird stark, die dazu senkrechte weniger stark geschwächt, so daß hinter dem Gitter die beiden nunmehr ungleichen Komponenten, die überdies im allgemeinen noch Phasenverschiebungen erlitten haben, sich zu einer elliptisch polarisierten Welle zusammensetzen. Ein Gitter der beschriebenen Art wirkt also nicht anders, wie ein einzelner Draht, und bei der zweiten Anordnung kann man die Gitterwirkung einfach dadurch erklären, daß man die von den einzelnen Drähten ausgehenden Zylinderwellen nach dem elementaren Huyghensschen Prinzip je zu einer ebenen Welle zusammensetzt, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, daß streng genommen die einzelnen Drähte sich gegenseitig beeinflussen.

Diesem Einflusse muß jedoch Rechnung getragen werden, falls die Gitterstäbe sehr dicht angeordnet sind. Einer exakten Lösung stellen sich dann die nämlichen Schwierigkeiten entgegen, wie dem analogen Falle des Resonatorengitters. Doch ist es durch H. Hertz zuerst experimentell festgestellt, daß die Erscheinungen auch bei dichter Anordnung im wesentlichen qualitativ ebenso verlaufen, wie sie oben geschildert sind; die dichten Gitter sind nämlich nichts anderes als die sog. Hertzschen Drahtgitter.

Ansätze zu einer weitergehenden Theorie des Hertzschen Gitters liegen von J. J. Thomson[1]) und H. Lamb[2]) vor. Thomson behandelt auch den Fall der Parallelität zwischen Drahtachse und elektrischem Vektor und basiert seine Rechnungen auf folgende Annahmen:

1. die Leitfähigkeit σ der Gitterdrähte ist unendlich groß;
2. der Radius c der Gitterdrähte ist klein gegen ihren Abstand a;
3. dieser Abstand a ist klein gegen die Wellenlänge λ.

Er erhält dann folgendes Resultat: Die einfallende Welle wird vollständig reflektiert; es dringt also gar keine Energie hinter das Gitter; während ferner die reflektierte Welle bei Reflexion an einer Metallwand einen Phasenverlust von $\frac{\lambda}{2}$ erleidet, tritt hier ein solcher von $\left(\frac{\lambda}{2} + \alpha\right)$ auf, wo

$$\alpha = -\frac{2a}{\pi} \log \operatorname{nat} 2 \sin \frac{\pi c}{a},$$

oder auch, da $\frac{\pi c}{a}$ nach den Annahmen klein ist,

1) J. J. Thomson, Rec. researches on Electricity and Magnetism, S. 425 ff., 1893.

2) H. Lamb, Proc. of the Math. Soc. 29, 523, 1897/98.

(36) $$\alpha = -\frac{2a}{\pi} \log \text{nat} \frac{2\pi c}{a}.$$

Vermittels einer Methode, deren Beschreibung hier zu weit führen würde, habe ich[1]) in Gemeinschaft mit M. Laugwitz diese relative Phasendifferenz α als Funktion von c und a gemessen und folgendes Ergebnis erhalten:

„Die Thomsonsche Theorie ergibt die Existenz einer Phasendifferenz, ihr Vorzeichen und ihren Gang qualitativ richtig; quantitativ dagegen vermag sie die Beobachtungen nicht darzustellen.“

Daß der Thomsonsche Versuch keine endgültige Lösung darstellt, hätte man übrigens bereits aus dem Umstande schließen können, daß nach ihr gar keine Energie hinter das Gitter gelangt, während es anderseits aus unsern Darlegungen folgt, daß die Schwächung zwar beträchtlich ist, aber niemals total sein kann.[2])

Von erheblich größerer Tragweite als die Thomsonsche ist die Lambsche Gittertheorie. Diese ergibt auch von vornherein das Resultat, daß ein bestimmtes Quantum der auffallenden Energie hindurchgeht. Ihre Ergebnisse sind im einzelnen folgende:

1. Elektrischer Vektor sei parallel den Drähten.

Wird die einfallende Welle $= e^{\frac{i2\pi}{\lambda}(Vt+x)}$ gesetzt (V = Lichtgeschwindigkeit), so ist die

(37)
a) reflektierte: $$-\frac{1}{1+\frac{i2\pi\sigma}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt-x)},$$

b) durchgelassene: $$\frac{\frac{i2\pi\sigma}{\lambda}}{1+\frac{i2\pi\sigma}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt+x)}.$$

Dabei ist σ durch die Gleichung definiert:

(38) $$\sigma = \frac{a}{\pi} \log \frac{a}{2\pi c}$$

(a = Drahtabstand, c = Drahtradius).

2. Elektrischer Vektor sei senkrecht zu den Drähten:

Hier erhält man für die

1) Cl. Schaefer und M. Laugwitz, Ann. d. Phys. 21, 587, 1906.
2) M. Planck, Wied. Ann. 57, 13, 1898.

(39)

a) reflektierte Welle: $$\frac{\frac{i2\pi\sigma_1}{\lambda}}{1+\frac{i2\pi\sigma_1}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt-\lambda)},$$

b) durchgelassene Welle: $$\frac{1}{1+\frac{i2\pi\sigma_1}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt+\lambda)}.$$

Hierbei ist σ_1 definiert durch folgende Gleichung:

$$\sigma_1 = \frac{\pi c^2}{a}. \tag{40}$$

Nehmen wir nun im besondern den einfachen Fall an (der bei Hertzschen Gittern im allgemeinen realisiert ist), daß der Drahtradius c klein gegen den Abstand der a der Drähte ist, so ist nach Gleichung (40) in erster Annäherung $\sigma_1 = 0$ zu setzen. Man erkennt dann aus (39a), daß, im Falle der elektrische Vektor senkrecht zu den Drähten orientiert ist, die reflektierte Energie verschwindet und fast alles ungestört durchgeht.

Dieser Fall ist von G. H. Thomson[1]) zu einer Prüfung der Lambschen Formeln benutzt worden, und zwar in folgender Weise: Das Gitter sei unter 45^0 gegen die Richtung des elektrischen Vektors geneigt; dann zerfällt die elektrische Kraft der einfallenden Welle in zwei gleich starke Komponenten parallell und senkrecht zu der Drahtrichtung; der Einfachheit halber geben wir beiden Komponenten deshalb die Amplitude 1. Von der parallelen Komponente (Y) wird ein Bruchteil durchgelassen, der sich aus (37b) ergibt; von der senkrechten (Z) wird alles hindurchgelassen. Also ist

(41)

$$\text{a)}\quad Y = \frac{\frac{i2\pi\sigma}{\lambda}}{1+\frac{i2\pi\sigma}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt+\lambda)},$$

$$\text{b)}\quad Z = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt+\lambda)}$$

Y läßt sich auf die Form bringen

$$Y = D e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt+\lambda+\alpha)}, \tag{42}$$

wo

$$\alpha = \frac{\lambda}{2\pi} \operatorname{arc\,tang} \frac{\lambda}{2\pi\sigma}.$$

1) G. H. Thomson, Straßburger Inaug. Diss. 1906; auch Ann. der Physik 22, 365, 1907.

Eliminiert man aus (41b) und (42) die Zeit t, so folgt eine Beziehung zwischen X und Y:

$$\frac{Y^2}{D^2} + X^2 - \frac{2XY}{D} \cos \frac{2\pi\alpha}{\lambda} = \sin^2 \frac{2\pi\alpha}{\lambda}, \tag{43}$$

d. h. nach dem Durchgang durch das Gitter ist die Schwingung elliptisch geworden. Thomson hat nun, indem er den Empfänger-Resonator so lange dreht, bis der Ausschlag am Galvanometer ein Maximum wird, die Richtung der großen Achse dieser Ellipse bestimmt.

Sowohl die „Durchlässigkeit“ D als auch die Richtung dieser Ellipsenachse (oder auch die Phasendifferenz α) sind, wie aus den obigen Formeln hervorgeht, aus den Gitterdimensionen berechenbar. Namentlich die Durchlässigkeit hat Thomson gemessen, mit der Theorie verglichen, und recht gute Übereinstimmung erhalten. Doch sind die theoretischen Durchlässigkeiten ausnahmslos größer, als die berechneten. Man kann die Überlegenheit der Lambschen Theorie über die Thomsonsche auch an den oben genannten Phasendifferenzmessungen von Schaefer und Laugwitz beweisen. Für den Fall der Parallelität nämlich zwischen Drahtachse und elektrischem Vektor ist nach (37a) die reflektierte Welle

$$= \frac{1}{1 + \frac{i 2\pi\sigma}{\lambda}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt - x)} = - \frac{1}{1 + \frac{4\pi^2\sigma^2}{\lambda^2}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(Vt - x - \alpha)},$$

wo

$$\alpha = \frac{\lambda}{2\pi} \text{ arc tang } \frac{2a}{\lambda} \log \text{nat.} \frac{a}{2\pi c}, \tag{44}$$

während Gleichung (36) denselben Wert nach der J. J. Thomsonschen Theorie liefert. Die folgende Tabelle enthält für verschiedene c- und a-Werte die von mir und Laugwitz beobachteten und die nach Thomson resp. Lamb berechneten Werte von λ.

c	a	α beob.	α nach Thomson	α nach Lamb
0,015 cm	0,38 cm	0,48 cm	0,48 cm	0,17 cm
	0,75 „	0,58 „	1,00 „	0,48 „
	1,5 „	1,20 „	2,60 „	1,20 „
	3,0 „	1,93 „	6,60 „	1,98 „
0,0025 cm	3 cm	2,2 cm	1,0 cm	2,31 cm
0,0150 „		1,93 „	6,6 „	1,98 „
0,0600 „		1,5 „	4,0 „	1,54 „
0,1000 „		1,35 „	3,0 „	1,25 „

Wie man sieht, schließt die Lambsche Theorie sich den beobachteten Werten im allgemeinen so gut an, als man nur verlangen kann, während die Abweichungen der Thomsonschen Theorie von der Beobachtung das oben ausgesprochene Urteil rechtfertigen.

Sowohl bei der Lambschen als auch der Thomsonschen ist übrigens die Annahme gemacht, daß die Leitfähigkeit der betreffenden Drähte unendlich sei, mit andern Worten, daß die elektrischen Wellen nicht in das Material eindringen und keine Absorption erleiden; dem entspricht es, daß man in der Tat keinerlei Unterschied wahrnimmt, gleichgültig, aus welchem Material die Drähte bestehen. Dies ist jedoch nur so lange der Fall, als die Drähte nicht sehr dünn sind. Geht man zu ganz extrem dünnen Drähten ($r = 0{,}00175$ cm) über, so zeigen sich zwar schwach, aber unverkennbar, die Individualitäten des Materials. Ich habe in Gemeinschaft mit M. Laugwitz konstatiert, daß diese Gitter sich nach Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen in eine Reihe ordnen lassen, die mit der des Leitvermögens übereinstimmt. Die genaueren Zahlen, sowie den Nachweis, daß dies nach der Maxwellschen Theorie erwartet werden muß, gedenke ich an anderer Stelle zu geben. Hier genüge der Hinweis, daß in solchen Fällen natürlich auch die Lambsche Gittertheorie versagt; doch kann man sich auch hier einen ungefähren Überblick über die Erscheinungen verschaffen, indem man einen einzelnen Draht betrachtet.

Breslau, im Mai 1907.

(Eingegangen 22. Mai 1907.)

Bericht über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen.

Von **Johann St. Stèrba.**

Literatur.

1. T. J. Pearsall, Ann. de chim. et de Phys. II. Série, **49**, 337 bis 346, 1832.
2. E. Wiedemann, Wied. Ann. **9**, 158, 1880.
3. E. Goldstein, Wied. Ann. **11**, 830, 1880.
4. Edm. Becquerel, Compt. rend. **101**, 205—210, 1885.
5. H. Hertz, Wied. Ann. **45**, 28 - 32, 1892.

6. Ph. Lenard, Wied. Ann. **51**, 232, 1894.
7. E. Goldstein, Sitzungsber. d. königl. preuß. Akad. 1894, 937—947; Wied. Ann. **54**, 371—380, 1895.
8. F. Kreutz, Beibl. zu Wied. Ann. **19**, 636, 1895; Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau 118—127, 1895.
9. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54**, 604—625, 1895.
10. R. Bunsen u. Kirchhoff, Pogg. Ann. **113**, 345, 1861.
11. E. Warburg, Wied. Ann. **54**, 727—730, 1895.
12. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **56**, 18—26, 1895.
13. — — Wied. Ann. **56**, 201—255, 1895.
14. F. Kreutz, Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau 112—116, 1896.
15. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **59**, 487—496, 1896.
16. F. Giesel, Ber. d. dtsch. chem. Gesellsch. **30**, 156—158, 1897.
17. H. Rose, Pogg. Ann. **120**, 1, 1863.
18. F. P. Le Roux, Compt. rend. **67**, 1868.
19. E. Goldstein, Wied. Ann. **60**, 491—499, 1897.
20. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60**, 740—754, 1897.
21. Th. Des Coudres, Wied. Ann. **62**, 138, 1897.
22. R. Abegg, Wied. Ann. **62**, 425—434, 1897; Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 118, 1897.
23. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **62**, 599—602, 1897.
24. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 78—92, 1898.
25. P. Villard, Compt. rend. **126**, 1564, 1898.
26. A. Battelli u. L. Magri, Physikal. Zeitschr. **1**, 18, 1899.
27. W. Biegon v. Czudnochowski, Physikal. Zeitschr. **1**, 387, 1899.
28. — Physikal. Zeitschr. **2**, 65, 1900.
29. P. Villard, Physikal. Zeitschr. **2**, 137, 1900.
30. K. A. Hofmann, A. Korn u. E. Strauß, Ber. d. dtsch. chem. Gesellsch. **34**, 407, 1901.
31. G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **4**, 321—333, 1901; Physikal. Zeitschr. **3**, 114—115, 1901.
32. Emich, Monatsh. f. Chem. **22**, 671, 1901.
33. R. Luther, Zeitschr. f. physikal. Chemie **30**, 628, 1899.
34. W. Biegon v. Czudnochowski, Physikal. Zeitschr. **3**, 82—85, 1901.
35. E. Goldstein, Physikal. Zeitschr. **3**, 149—151, 1902.
36. — Ber. d. preuß. Akad. Berlin 818, 1900.
37. — Ber. d. dtsch. chem. Gesellsch. **36**, 1976, 1903.
38. H. Moissan u. Dewar, Compt. rend. **136**, 641.
39. E. Goldstein, Ber. d. dtsch. chem. Gesellsch. **36**, 3042—3046, 1903.
40. P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **12**, 440, 1903.
41. E. Bose, Physikal. Zeitschr. **5**, 306, 1904.
42. W. Crookes, Proc. Royal Soc. Lond. **74**, 47—49, 1904.
43. L. Wöhler u. H. Kasarnowski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 353, 1905.
44. H. Siedentopf, Physikal. Zeitschr. **6**, 855—866, 1905.

T. J. Pearseall[1]) ließ im Jahre 1832, also zur Zeit, wo man die Kathodenstrahlen noch nicht kannte, auf einen natürlichen Flußspat von englischer Herkunft elektrische Funken einwirken, und beobachtete, daß nach 6—7 maliger Behandlung das ursprünglich farblose, oder schwach gefärbte Mineral eine bläuliche Färbung annimmt, und daß die Färbung besonders an Ecken und Kanten sowie an der Oberfläche intensiv ist. Wurden natürlich gefärbte Spate durch Erwärmen entfärbt, so konnten sie wieder durch elektrische Funken rosarot oder blau gefärbt werden, wobei die ursprüngliche, natürliche Farbe vor dem Erwärmen (gelb oder purpurrot) ohne Einfluß auf die nachher entstandene Färbung war. Die so künstlich gefärbten Stücke zeigten sich besonders im Lichte nicht stabil, sie entfärbten sich allmählich, und durch Erwärmen trat die Entfärbung bedeutend schneller ein. Die natürlichen Stücke von CaF_2 zeigten Pyrolumineszenz; wurden sie scharf erwärmt, so verloren sie diese Eigenschaft. Nach dem Bestrahlen stellte sich wieder Pyrolumineszenz ein, aber die Farbe der natürlichen Pyrolumineszenz und die nach dem Bestrahlen auftretende waren verschieden. Mit der Intensität der künstlichen Färbung wächst gleichzeitig die Intensität der Pyrolumineszenz. Die Phosphoreszenzerscheinung sowie die innere Strukturänderung steht nach Pearseall in einem gewissen Zusammenhange mit der Färbung. Er spricht die Meinung aus, daß auch die Färbung der natürlich gefärbten Flußspate in der Natur auf ähnliche Weise entstanden sei.

Setzte er manche farblose Diamanten längere Zeit dem Einflusse der elektrischen Funken aus, konnte er eine blaßblaue Färbung beobachten. Versuche an manchen anderen Mineralien gaben ihm bloß Pyrolumineszenz ohne Auftreten von neuen Färbungen.

E. Wiedemann[2]) ließ die Kathodenstrahlen auf Baryumplatincyanid einwirken, bemerkte, daß nach längerer Wirkung die Phosphoreszenz verschwand; das Salz zeigte andere optische Eigenschaften und wurde braun. Andere Platincyanide verhielten sich ähnlich. Nachdem ähnliche Erscheinungen auch dann auftraten, als das Platincyanid ohne Strahlenwirkung im Vakuum sein Kristallwasser verlor, kam E. Wiedemann zu der Ansicht, daß der Verlust des Kristallwassers die Ursache der Erscheinung sei.

Über die photochemische Wirkung der Kathodenstrahlen berichtet E. Goldstein[3]), welcher fand, daß diese Wirkung namentlich dann ausgeübt wird, wenn die empfindlichen Substanzen von den Strahlenenden getroffen werden, wobei die Wirkung derjenigen der hochbrechbaren Sonnenstrahlen ähnlich ist. E. Goldstein prüfte doppeltchrom-

saures Kali, Chlorsilber und oxalsaures Eisenoxyd, mit denen lichtempfindliche Papiere getränkt waren.

Edm. Becquerel[4]) wiederholte die Versuche Pearsealls, aber im Vakuumrohr mit Kathodenstrahlen. Er konnte alle von Pearseall beschriebenen Erscheinungen am Flußspat konstatieren, und er unterzog auch farbloses Steinsalz der Untersuchung; es zeigte eine gelbgrünliche Phosphoreszenz unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen und nahm bei längerem Behandeln eine gelbliche Färbung an. (Dazu bemerkte Becquerel, daß dabei das Vakuum merklich schlechter wird.) Auch diese Färbung war wie im Falle des Flußspats nicht beständig, und verschwand namentlich im Tageslicht.

H. Hertz[5]) bemerkt in seiner Arbeit über den Durchgang der Kathodenstrahlen durch dünne Metallschichten, daß das geschlagene Aluminium für Kathodenstrahlen sehr durchlässig sei und von den Strahlen nicht angegriffen wird, wogegen eine Silberschicht schnell in eigentümlicher Weise zerfressen wird. Welcher Art aber diese Einwirkung ist, gibt Hertz nicht an.

Als Lenard in seiner klassischen Arbeit[6]) die Eigenschaften der aus der Röhre austretenden Kathodenstrahlen untersuchte, beobachtete er die Ozonbildung infolge der Strahlenwirkung auf atmosphärischen Sauerstoff; Wursterpapier wurde geblaut, wobei es unentschieden ist, ob infolge der Wirkung des Ozons, oder durch direkte chemische Wirkung der Strahlen. Dagegen wurden Knallgas, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, sowie eine Mischung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff nicht verändert.

Im Jahre 1894 wählte E. Goldstein[7]) eine größere Zahl von chemischen Verbindungen aus zum Studium der Wirkungen der Kathodenstrahlen, und zwar vorzugsweise sehr stabile chemische Verbindungen, wobei er interessante Resultate erhielt. Ich muß vorausschicken, um nachfolgendes verständlicher zu machen, daß E. Goldstein folgende Farben unterscheidet, die bei der Strahlenwirkung auftreten:

a) Phosphoreszenzfarbe ist diejenige, die während der Bestrahlung auftritt;

b) Körperfarbe oder Nachfarbe ist diejenige Farbe, die auch nach der Bestrahlung bestehen bleibt;

c) Erhitzungsfarbe ist diejenige Farbe, die an bestrahlten Körpern nach mäßiger Erhitzung auftritt.

Bei Natriumchlorid und natürlichem Steinsalz beobachtete man hellblaue Phosphoreszenz, falls das Salz sehr trocken war, andernfalls war die Phosphoreszenz von blauweißer Farbe; wirken längere Zeit

starke Strahlen ein, so tritt eine heliotropfarbige Phosphoreszenz auf. Gleichzeitig färbt sich das Salz chamoisgelb bis braungelb, aber bloß oberflächlich; tritt infolge der starken Strahlen Erwärmung ein, so zeigt sich eine dunkelblaue Nachfarbe, die auch durch bloßes Erwärmen des braunen Salzes entsteht. Treffen schwächere Strahlen das blaugefärbte Salz, so nimmt es von neuem die ursprüngliche braune Farbe an. Durch starkes Erhitzen des blaugefärbten Salzes entfärbt sich dieses vollständig, und man kann durch erneute Strahlenwirkung wieder braune Färbung hervorrufen. Wiederholt man mehrmals diese Prozedur, so erhält man die bräunlichgelbe Farbe immer dunkler, dagegen wird die blaue Erhitzungsfarbe heller. Die braungelbe Färbung verblaßt an der Luft und geht nach 1—2 Tagen in Grau über, das sich dann mehrere Wochen hält; das graue Salz wird beim Erhitzen blau, aber schwächer als durch Erhitzen des ursprünglichen Salzes. Dagegen hält sich das blaue Salz einige Wochen unverändert.

Lithiumchlorid zeigt im Anfang intensiv hellblaue Phosphoreszenz, das Salz färbt sich heliotrop bis dunkelviolett, und mit steigender Intensität der Färbung ermattet die Intensität der Phosphoreszenz. Werden konzentrierte Strahlen angewandt, so tritt braunrote Erhitzungsfarbe auf. Die Dauer der Färbung ist nach Goldstein von der Luftfeuchtigkeit abhängig; denn je feuchter die Luft ist, desto schneller verschwindet die Färbung und erscheint durch bloßes Trocknen nicht wieder.

Wird das dunkelviolett gefärbte Lithiumchlorid vorsichtig erhitzt, so ändert sich die Farbe ins Braunrote, hellviolettes Salz ins Fleischfarbene, und bei starkem Erhitzen verschwindet jede Färbung.

Lithiumbromid zeigt eine schöne, vergißmeinnichtblaue Phosphoreszenz und dunkelgraue Nachfarbe.

Lithiumjodid zeigt braungelbe bis olivengraue Nachfarbe; in seinem Verhalten gegen feuchte Luft zeigt es sich dem Chlorid analog.

Natriumbromid zeigt blauweiße Phosphoreszenz und rosalila Nachfarbe.

Natriumjodid. Die Strahlen erzeugen eine heliotrope Nachfarbe, die auch im Vakuum nach einigen Minuten gelblich-grauweiß wird.

Kaliumfluorid phosphoresziert unter den Strahlen grün, aber das Salz zeigt keine besondere Nachfarbe.

Kaliumchlorid und natürliches Sylvin. Wird das Salz den Strahlen ausgesetzt, so zeigt es eine lichtstarke Phosphoreszenz von blauer Farbe und es entsteht schnell eine sehr schöne Nachfarbe, d. i. kräftiges Heliotrop, bis hell Veilchenblau; aber die Färbung ist nur

oberflächlich. Wird das blaue Salz erhitzt, so entfärbt es sich, ohne zuvor eine andere Färbung anzunehmen, und das entfärbte Salz kann durch die Strahlen von neuem gefärbt werden. Die Entfärbung tritt auch bei gewöhnlicher Temperatur ein: nach einer Stunde zeigt es sich weniger gesättigt und nach einer Woche erscheint es vollkommen entfärbt sowohl im Dunkeln als auch beim Tageslicht.

Kaliumbromid phosphoresziert grünlichblau und die Strahlen erzeugen eine blaue Nachfarbe, die aber sehr unbeständig ist, so daß sie binnen 24 Stunden auch im Vakuum verschwindet.

Kaliumjodid phosphoresziert intensiv hellgrün und zeigt auch hellgrüne Nachfarbe.

Kaliumcarbonat. Goldstein erhitzte das Salz im Vakuum, bis die Gasentwickelung aufhörte; das so behandelte Salz phosphoreszierte intensiv gelbgrün und die Nachfarbe der von den Strahlen am meisten getroffenen Stücke war helles Heliotrop bis tiefes Dunkelblau.

Beim Rubidiumchlorid wurde keine Nachfarbe bemerkt, dagegen gab

Rubidiumjodid eine intensiv gelblichgrüne Phosphoreszenz, die in konzentrierten Strahlen als weiß erschien; nach längerem Bestrahlen nahm das Salz eine gelbliche Nachfarbe an.

Cäsiumchlorid zeigte keine Nachfarbe.

Bei den folgenden Verbindungen der alkalischen Erden wurde zwar Phosphoreszenz beobachtet, aber keine Nachfarbe:

Strontiumchlorid phosphoresziert, wenn es Spuren von Feuchtigkeit enthält, dunkelviolett, im trockenen Zustande prachtvoll blau.

Strontiumbromid zeigt bei ungenügender Entwässerung dunkelviolette Phosphoreszenz, im trockenen Zustande eine hellblaue.

Baryumchlorid phosphoresziert schön himmelblau.

Alle durch Strahlen gefärbten Salze lösen sich farblos im Wasser auf. Die durch Kathodenstrahlen erzeugten Nachfarben stammen nach E. Goldsteins Versuchen weder von Verunreinigungen der Salze her, denn Salze von verschiedener Provenienz zeigten dasselbe Verhalten; auch sind sie unabhängig vom Elektrodenmaterial, denn beim Benützen von verschiedenen Elektroden, z. B. aus *Al*, *Fe* oder *Ni*, veränderten sich die Resultate nicht. Auch Quecksilberdampf war nicht an der Färbung beteiligt, denn die gefärbten Salze waren quecksilberfrei. Ohne eine besondere Hypothese aufzustellen, prüft E. Goldstein alle Möglichkeiten, die mit dem Erscheinen der Nachfarben in Zusammenhang stehen konnten, und kommt zu dem Schlusse, daß chemische Umsetzungen unter dem Einflusse der Strahlen unwahrscheinlich seien, denn

es könnte z. B. bei Natriumchlorid ein sogenanntes Subchlorid entstehen, wie es bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid der Fall ist, oder durch Erhitzen von *NaCl* im Natriumdampf. Dabei müßte aber eine Chlorentwickelung beim Bestrahlen beobachtet werden und auch die Wiederherstellung der früheren Modifikation wäre unmöglich, ausgenommen es entstände bei der Entfärbung farbloses Oxyd.

Das durch die oben angeführte Methode hergestellte sogenannte Natriumsubchlorid löst sich im Wasser unter Wasserstoffentwickelung auf, entgegen den durch Strahlen behandelten Salzen, welche die gleiche Reaktion nicht zeigen.

Ob aber hier neue chemische Verbindungen vorliegen, läßt sich nach E. Goldsteins Meinung nur schwer beantworten. Dagegen hält er die Bildung von neuen physikalischen Modifikationen für möglich; die durch Kathodenstrahlen beeinflußten Teilchen der Salze werden aus ihrer gewöhnlichen Lage unter Bewegung in eine andere, weniger stabile gebracht, wodurch sowohl Phosphoreszenz als Nachfarbe erzeugt wird. Erlangt die Färbung eine gewisse Konzentration, so schwindet allmählich die Phosphoreszenz. Die neue erzwungene Lage der Teilchen ist wenig stabil, und die Teilchen trachten mit der Zeit ihre ursprüngliche Lage einzunehmen, was sich in der Herstellung der ursprünglichen Farbe kundgibt.

F. Kreutz[8]) beschäftigt sich mit der Ursache der Färbung von natürlichem blauen Steinsalz resp. Fluorit, und spricht die Meinung aus, daß die Färbung des Steinsalzes durch Eisencyanverbindungen bedingt wird.

Fast zur gleichen Zeit ist eine eingehende Arbeit über Wirkung der Kathodenstrahlen von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[9]) erschienen und die Resultate dieser umfangreichen Arbeit sind auf großes Beobachtungsmaterial gestützt.

Durch eine zweckmäßige Apparatur, die im Originale genau beschrieben ist, wurden Kathodenstrahlen bei relativ hohem Druck erzielt, so daß auch organische Körper untersucht werden konnten. In Fällen, wo es sich um die Entscheidung handelte, ob beobachtete Veränderungen durch Kathoden- oder ultraviolette Strahlen verursacht sind, wurden die untersuchten Körper bei der Bestrahlung durch Quarz- oder Flußspatplatten bedeckt.

Die benutzten Chemikalien wurden sorgfältig gereinigt.

Ich schicke wieder beobachtete Tatsachen voraus, um nachher zu den theoretischen Schlüssen der Autoren zu kommen.

Natriumchlorid. Außer Veränderungen und Eigenschaften des

bestrahlten Salzes, die von den oben zitierten Autoren beobachtet und die auch von E. Wiedemann und G. C. Schmidt bestätigt wurden, sind folgende zu nennen: wird das Salz durch Bestrahlen gefärbt und durch Erhitzen entfärbt und wird dies einige Male wiederholt, so entstehen immer schwächere Nachfarben. Bei der Umwandlung des braunen *NaCl* in blaues, in der Hitze, tritt eine Thermolumineszenz auf, die von der Phosphoreszenzfarbe verschieden ist. Das braun gewordene *NaCl* zeigt außerdem Tribolumineszenz und beim Einwerfen ins Wasser deutliche Lyolumineszenz, wobei man mittels Lackmus oder Phenolphtalein eine deutlich alkalische Reaktion wahrnehmen kann. Das durch Bestrahlen gefärbte Salz zersetzt sich in einer *NaCl*-Lösung oder in nicht genügender Menge Wasser nur teilweise, was auf Grund der Dissoziationstheorie leicht zu erklären ist. Die Autoren sind der Meinung, daß zur Entfärbung des gefärbten *NaCl* wahrscheinlich eine Spur von Feuchtigkeit notwendig sei. Das elektrolytisch gewonnene „Natriumsubchlorid“ zeigt weder Tribo- noch Thermolumineszenz.

Natriumbromid. Hier wurde bloß Thermolumineszenz beobachtet, aber keine Tribo- oder Lyolumineszenz, Natriumjodid zeigt keine von diesen Erscheinungen, Natriumsulfat bloß eine sehr schwache Thermolumineszenz. Bei Lithiumchlorid wurde Thermo- und Lyolumineszenz beobachtet, aber keine Tribolumineszenz.

Kaliumchlorid. Die Autoren beobachteten, daß die Entfärbung des bestrahlten Salzes durch Feuchtigkeit befördert wird, und daß es ähnlich dem Natriumchlorid alle drei Arten der Lumineszenz zeigt. Demgegenüber besitzt elektrolytisch gewonnenes Kaliumsubchlorid [10]) bloß Thermolumineszenz.

Kaliumbromid zeigt Thermo- und Tribolumineszenz und bloß eine Spur von Lyolumineszenz, Kaliumjodid zeigt Thermo- und Tribolumineszenz, aber keine Lyolumineszenz, Kaliumsulfat thermolumineszeiert bloß sehr schwach blau.

Calciumfluorid thermolumineszeiert bloß schwach blau, Sulfide von Calcium, Strontium und Baryum zeigen ebenfalls Thermolumineszenz und sind imstande, diese Erscheinung auch einige Monate nach der Bestrahlung zu bewahren. Folgende Verbindungen zeigten bloß eine Thermolumineszenz: Calciumsulfat (rot), Strontiumsulfat (sehr schwach), Baryumsulfat (schwach blau), Zinkoxyd (schwach weiß), Kadmiumsulfat (prachtvoll gelb); außerdem Aluminate von Eisen, Mangan, Chrom und Kupfer. Es wurden auch viele feste Lösungen auf Thermolumineszenz untersucht, namentlich wurden als Lösungsmittel benutzt Sulfate von *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Mg*, *Zn* und *Na*, weiter $CaCO_3$, $SrCO_3$ und

CaF_2, als gelöste Stoffe in verschiedener Konzentration passende Verbindungen von *Cu*, *Mn*, *Mg*, *U* usw., es läßt sich das umfangreiche Beobachtungsmaterial nicht im Auszuge wiedergeben, ich muß vielmehr auf das Original verweisen. Auch von diesen festen Lösungen bewahren manche ihre thermolumineszierende Eigenschaft einige Wochen.

Von verschiedenen Gläsern, die untersucht wurden, zeigten manche eine deutliche Thermolumineszenz und sogar auch diejenigen, die unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen bloß schwach phosphoreszierten. Die bestrahlten Gläser zeigten auch nach einigen Wochen, aber bedeutend schwächer, eine Thermolumineszenz.

Die theoretischen Folgerungen, die Wiedemann und Schmidt aus ihren Arbeiten ziehen, sind folgende.

Wird ein Körper durch Kathodenstrahlen zum Leuchten gebracht, so können die Ursachen entweder physikalischer oder chemischer Natur sein, oder es kann beides gleichzeitig der Fall sein. Sind es Vorgänge chemischer Natur, dann nennt man sie Chemilumineszenz, die auch dann auftreten kann, wenn der Körper nur scheinbar unverändert bleibt. Die Veränderungen können entweder in chemischen Zersetzungen bestehen, oder in Bildung allotroper Modifikationen, oder endlich in Verschiebungen der Atome innerhalb des Moleküls.

Ob also das Leuchten von chemischen oder physikalischen Vorgängen herrührt, läßt sich nach E. Wiedemann und G. C. Schmidt folgenderweise entscheiden.

1. Die Art des Abklingens nach der Bestrahlung und sehr langes Nachleuchten deutet höchstwahrscheinlich eine Chemilumineszenz an.

2. Zeigt der Körper eine Änderung des Nachleuchtens oder dessen Intensität, während er längere Zeit bestrahlt wurde, so deutet dies auf eine Umänderung des untersuchten Körpers durch die Strahlen.

3. Die Thermolumineszenz ist ein Merkmal dafür, daß unter der Wirkung der Kathodenstrahlen chemische Prozesse stattgefunden haben, weil sich dieselbe auch nach Tagen bei vorher belichtetem Körper zeigt. (Siehe oben *Ca*-, *Sr*-, *Ba*-Sulfide und Gläser.) Die Thermolumineszenz kann nicht auftreten, wenn auch chemische Prozesse unter der Wirkung der Kathodenstrahlen sich abspielen, in dem Falle, wenn die umgekehrte Reaktion nach Aufhören der Belichtung sehr schnell und vollständig verläuft oder wenn die Zersetzungsprodukte nicht imstande sind, sich wieder zu vereinigen, wie es bei *Ag*-, *Hg*- oder *Pb*-Salzen der Fall ist.

4. Die beobachtete Lyolumineszenz scheint auch sehr wahrscheinlich mit chemischen Prozessen im engen Zusammenhange zu sein.

5. Manchmal verändern die Körper ihre Farbe unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen, so daß man eine Chemilumineszenz annehmen darf.

6. Das Auftreten der Tribolumineszenz der vorher bestrahlten Körper scheint auf chemische Umwandlung zu deuten.

7. Endlich kann die Beziehung zwischen der Intensität des erregenden und erregten Lichtes zu diesem Zweck verwandt werden.

Als Ursache der Farbenänderung, z. B. bei *NaCl*, nehmen sie an, daß es sich hier um chemische Veränderungen handelt, entgegen Goldsteins Meinung, es wären physikalische Modifikationen.

Als sehr wichtig sei hervorgehoben, daß E. Wiedemann und G. C. Schmidt an bestrahltem Natriumchlorid alkalische Reaktion beobachteten und den chemischen Vorgang folgendermaßen erklären. Unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen entweicht das negative Chlorion und die freigewordenen Natriumionen reagieren weiter mit dem Salz, in dem sich ein Subchlorid von Natrium bildet. Sie suchen ihre Meinung durch die oben angeführte Eigenschaft des bestrahlten Salzes zu beweisen, daß das bestrahlte Salz, mehrmals durch Erhitzen entfärbt und durch Bestrahlen wieder gefärbt, schließlich eine schwächere Nachfarbe zeigt; durch jedesmaliges Erhitzen entsteht farbloses *NaOH*, das sich an der Oberfläche ansammelt. Aus der Beobachtung, die ich oben zitierte, daß elektrolytisch gewonnenes Natriumsubchlorid sowohl andere physikalische Eigenschaften als auch andere Farben zeigt als das durch Bestrahlen gewonnene Subchlorid, folgern die Autoren als wahrscheinlich, daß verschiedene Natriumsubchloride existieren. E. Warburg[11]) wies nach, daß die Kathodenstrahlen imstande sind, das Bleioxyd in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre zu reduzieren, dagegen in Sauerstoff zu oxydieren. Versuche mit anderen Metalloxyden, die er angestellt hat, waren erfolglos. In einer anderen Arbeit studieren E. Wiedemann und G. C. Schmidt[12]) die Elektrolumineszenz organischer Substanzen, wobei sie bemerken, daß die Substanzen durch Kathodenstrahlen zersetzt werden; welcher Art aber die Zersetzung ist, geben obengenannte Forscher nicht an.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[13]) berichten in einer größeren Arbeit über Wirkungen der Kathodenstrahlen und teilen die untersuchten Körper in drei Gruppen:

1. Körper, die eine sichtbare oder leicht nachweisbare chemische Umwandlung erfahren;

2. Körper, die sich scheinbar nicht zersetzen, aber bei denen aus



Nachleuchten, Thermolumineszenz usw. auf eine chemische Veränderung zu schließen ist;

3. Körper, bei denen keine Lumineszenz zu beobachten ist.

Körper, die eine sichtbare oder leicht nachweisbare Zersetzung erleiden, sind namentlich die Haloidsalze der Alkalimetalle, sowie die Haloidsalze des Silbers, Quecksilbers und Bleis. Die folgende, von E. Wiedemann und G. C. Schmidt angegebene Tabelle gibt eine Übersicht darüber.

Substanz	Fluoreszenzfarbe	Nachleuchten	Thermolumineszenz	Nachfarbe
NaF . . .	rötlich	—	—	rötlich
$NaCl$ . . .	weißlich	schwach	hellblau	rotbraun
$NaBr$ . . .	blauweiß	„	schwach	rosalila
NaJ . . .	weiß	„	hell	braun
KF	violett	—	—	bläulich
KCl . . .	weiß	schwach	schwach violett	dunkelviolett
KBr . . .	hellgrün	—	hell	blau
KJ	„	—	schwach	blaugrün
$HgCl$ . . .	orange	—	—	schwarz
HgJ_2 . . .	gelb	—	—	„
$AgCl$ . . .	grün	—	—	„
$AgBr$ . . .	blauviolett	—	—	„
AgJ . . .	„	—	—	„
$PbBr_2$ . . .	gelb	—	—	„
PbJ_2 . . .	prachtvoll grün	—	—	braun

Es wurden auch Verbindungen bei tieferen Temperaturen den Strahlen ausgesetzt, z. B. $PbCl_2$ leuchtet bei -80^0 bläulich, bei $+20^0$ mehr grünlich; $PbBr_2$ bei -80^0 gelblichweiß, bei $+20^0$ mehr grünlich. Wendet man zur Füllung der Kathodenröhren andere Gase an, z. B. Leuchtgas, Kohlendioxyd, Wasserstoff usw., so ändert sich die Helligkeit und Farbe der Kathodolumineszenz nicht. Die Erscheinung, daß bei den Alkalisalzen öfters die Kathodolumineszenz von anderer Farbe ist als die Thermolumineszenz, erklären E. Wiedemann und G. C. Schmidt mit der Annahme, daß die Kathodolumineszenz dem unveränderten Körper entspricht resp. der Umwandlung in das Subchlorid; Thermolumineszenz zeigt wieder eigene Farbe, wenn das Subchlorid umgesetzt wird. Entsteht unter Einwirkung der Kathodenstrahlen eine Nachfarbe, so schwindet allmählich die Lumineszenz in dem Maße, wie die Intensität der Nachfarbe zunimmt. Die Autoren

bemerken in ihrer Arbeit, daß manche Körper, die unter auffallenden Kathodenstrahlen phosphoreszieren, auch unter Sonnenstrahlen eine Phosphoreszenz zeigen, mit dem Unterschiede, daß Körper, die bloß mit Sonnenstrahlen belichtet wurden, keine Thermolumineszenz zeigen; im Gegenteil sind die sogenannten „Entladungsstrahlen“ (Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 159, 1895) Ursache eines geringen Nachleuchtens der Körper, aber sehr heller Thermolumineszenz.

Die Verfasser erklären die Wirkung der Kathodenstrahlen folgendermaßen:

1. Es entstehen neue physikalische Modifikationen (siehe 7. E. Goldsteins Ansicht), was aber die Verfasser für unwahrscheinlich halten.

2. Es entstehen Zersetzungen im gewöhnlichen Sinne, unter dem Einflusse der auffallenden Strahlen, wie z. B. bei den Halogensalzen der Alkalimetalle, des Quecksilbers, Silbers und Bleis.

3. Es tritt eine Ionisierung ein, die freiwerdenden Ionen reagieren dann mit der umgebenden Substanz bezw. lagern sich an dieselbe an, es bilden sich neue Verbindungen. Dieser Vorgang scheint sehr verbreitet zu sein und bedingt vielleicht die Lumineszenz, namentlich aber alle Erscheinungen bei den festen Lösungen. Daß in der Tat unter dem Einflusse einer Bestrahlung eine Ionisierung eintreten kann, die nachher wieder zurückgeht, läßt sich schon aus Versuchen von S. Arrhenius schließen (Sitzungsber. d. Wiener Akademie (2) **96**, 831), welcher fand, daß Silbersalze während der Belichtung besser leiten als vorher und daß nach dem Abschirmen der erregenden Strahlen die Substanz wieder die kleinere ursprüngliche Leitfähigkeit besitzt.

Die Zersetzungsprodukte der Alkalihaloide bestehen nach E. Wiedemanns und G. C. Schmidts Ansicht aus Subhaloiden und sie nehmen ähnliche Umwandlungen auch bei Quecksilber, Silber und Bleisalzen an. Nach ihrer Meinung tritt infolge der Kathodenstrahlenwirkung eine Ionisierung ein, es entweicht das negative Chlorion und es bilden sich Subhaloide.

Über die Art, auf welche verschiedene Lumineszenzen bei reinen chemischen Verbindungen zustande kommen, sprechen sich die Verfasser folgendermaßen aus. Ein Teil der abgespaltenen Ionen verbindet sich schon während der Wirkung der Strahlen wieder miteinander; bei ihren molekularen Bewegungen kommen stets Zeiten vor, wo sie gegeneinander und gegen die auffallenden Strahlen gerichtet sind, so daß letztere keine Wirkung auf sie ausüben können; hierdurch ist das Leuchten während der Belichtung, die sogenannte Fluoreszenz, bedingt.

Andere sind unter dem Einfluß der wirkenden Kräfte soweit in das umgebende Medium gewandert, daß es mehr oder weniger langer Zeit bedarf, bis sie teils infolge rein molekularer Bewegungen, teils infolge der Kräfte zwischen den verschiedenartigen Ionen wieder in die gegenseitige Wirkungssphäre gelangen und dadurch entsteht das Phosphoreszenzlicht.

Ein dritter Teil der Ionen hat sich aber weit voneinander entfernt, und wird durch den Einfluß des Lösungsmittels in neuen Lagen festgehalten und geht mit ihm, wie erwähnt, lockere Verbindungen im weitesten Sinne des Wortes ein.

Werden die zwischen beiden wirkenden Kräfte vermindert, z. B. durch Erwärmen, Reiben usw., und die Beweglichkeit erhöht, so findet eine Wiedervereinigung statt; so erklärt sich die Thermolumineszenz. Wenn eine chemische Zersetzung durch die Strahlen eintritt, so ändert sich auch die Farbe der Lumineszenz.

Über die anorganischen Körper, die sich scheinbar unter den Kathodenstrahlen nicht zersetzen, sprechen sich die Autoren auf Grund eines reichen Beobachtungsmaterials folgendermaßen aus. Manche organischen Verbindungen zersetzen sich scheinbar unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen nicht, was man aber nicht wörtlich nehmen darf, denn auch bei diesen Körpern treten bei längerer Einwirkung der Strahlen manchmal Zersetzungen auf, so daß zwischen zersetzbaren und nicht zersetzbaren Körpern keine scharfe Grenze existiert.

Was die Lumineszenzfarbe von Salzen anbelangt, so beobachteten E. Wiedemann und G. C. Schmidt, daß die Lumineszenzfarbe von Salzen desselben Metalls die gleiche ist, das Säureradikal hat nur einen Einfluß auf die Intensität des Lichtes. Die Tatsache, daß einzelne Salze desselben Metalles leuchten, andere nicht, hängt wahrscheinlich auch von der Natur des Säureradikals ab.

Außer diesen Angaben, die uns hier speziell interessieren, enthält die oben zitierte Arbeit noch eine reiche Menge von Beobachtungen über die Lumineszenz der festen Lösungen von verschiedenen Konzentrationen, Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen usw., auf die ich hier nur verweisen kann.

F. Kreutz[14]) beschreibt in einer Abhandlung über den Einfluß von Kathodenstrahlen oder Natriumdämpfen auf einige Mineralien und Salze, die Wärmewirkung auf blaues, natürlich gefärbtes Steinsalz, sowie auf die künstlich durch Alkalimetalle gefärbte Verbindung. Er findet, daß elektrische Funken imstande sind, farbloses Steinsalz ebenfalls blau zu färben, falls die Funken durch das Salz durchschlagen,

springen aber die Funken über das Salz, so wird schon vorher gefärbtes Salz entfärbt. Die natürliche blaue Färbung wird nach F. Kreutz durch Eisenverbindungen bedingt. Die weiter hier vom Verfasser studierten Verbindungen: KCl, KBr, KJ und K_2CO_3 enthielten eine sehr schwache Spur von Eisen; durch Behandlung mit Natriumdämpfen wurden alle intensiv blau gefärbt, ebenfalls $BaCl_2$ und gebrannter jurasischer eisenhaltiger Kalkstein von Krakau.

Sodalithe, Arkanite, die durch Erhitzen vollkommen entfärbt wurden, künstliche K_2SO_4-Kristalle wurden unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen stark violett bis pfirsichblutrot gefärbt. Aus natürlich blau gefärbtem eisenhaltigem Fluorit aus Cumberland wurde ein Plättchen geschnitten und durch Erwärmen entfärbt. Setzte man das Plättchen den Kathodenstrahlen aus, so färbte es sich prächtig violett, ohne seine Klarheit einzubüßen. Die Färbung erwies sich auch nach 3 Monaten beständig.

NaF wird sowohl durch Kathodenstrahlen als auch durch Natriumdämpfe nur trüb und grau. Weißer Kryolith wird durch längere Behandlung mit Kathodenstrahlen ganz schwarz, aber die Färbung verschwindet schon nach einigen Minuten.

F. Kreutz verteidigt seine frühere Ansicht[8]), wonach die Färbungen durch Eisenverbindungen bedingt sind, und spricht sich gegen die Annahme von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[9, 12]) aus, daß es sich um Subhaloide handelt.

J. Elster und H. Geitel[15]) untersuchten die durch Kathodenstrahlen gefärbten Verbindungen und einige natürlich gefärbte Minerale auf ihr lichtelektrisches Verhalten. Sie beobachteten nämlich beim Wiederholen von einigen Goldsteinschen Versuchen, als sie Natriumchlorid starken Kathodenstrahlen ausgesetzt hatten, daß neben der blauen Färbung des Salzes sich noch ein dünner Anflug bildete, der in seinem Aussehen dem Anfluge metallischen Natriums ähnlich war. Um auf physikalischem Wege das metallische Natrium nachweisen zu können, wandten sie die photoelektrische Eigenschaft des metallischen Natriums an, die negative Elektrizität, nicht aber die positive im Lichte zu zerstreuen. Dabei stellte sich heraus, daß manche Stoffe, die mit Kathodenstrahlen behandelt wurden, dadurch lichtelektrische Empfindlichkeit erlangten. Weil diese Erscheinung im engen Zusammenhange mit chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen steht, und sogar ein Beweis für eine solche ist, sei ausführlicher über sie berichtet. In einem zweckmäßig konstruierten Apparate, der in der Originalarbeit abgebildet ist, wurden folgende Stoffe der Einwirkung der

Strahlen ausgesetzt und näher auf ihre photoelektrische Empfindlichkeit für die sichtbaren Strahlen des Spektrums geprüft (bei hygroskopischen Substanzen) entweder im Vakuum oder in trockener Luft.

Natriumchlorid, das durch Kathodenstrahlen braungelb oder blau gefärbt wird, ist in beiden Formen lichtelektrisch wirksam, auch wenn elektrodenlose Röhren angewandt wurden und zeigt deutlich die von E. Goldstein[7]) beschriebene Eigenschaft, im Lichte zu verblassen. Wird das Salz entfärbt durch Erhitzen oder im Licht, so hört auch die photoelektrische Wirksamkeit auf. Treffen sehr intensive Kathodenstrahlen auf Natriumchlorid, so daß eine Erhitzung stattfindet, so bildet sich an der Gefäßwand ein Beschlag, der an eine dünne Schicht von metallischem Natrium erinnerte; derselbe wurde im Vakuum mit einem Tropfen Quecksilber behandelt, um etwa frei gewordenes Alkalimetall aufzulösen. Nach dem Öffnen des Rohres wurde das Quecksilber mit Wasser behandelt und die Lösung spektralanalytisch geprüft. Es ergab sich keine Natriumreaktion, als entweder elektrodenlose Röhren angewandt wurden, oder Röhren mit Elektroden aus anderem Metall als Aluminium. Nach Ansicht der Autoren sind die Kathodenstrahlen allein nicht imstande, aus Natriumchlorid freies Metall abzuscheiden, sondern die Erscheinung ist als chemische Wirkung von Aluminium auf *NaCl* zu betrachten. Die farbigen Beschläge auf den Röhren, bei denen Aluminium als Elektrodenmaterial ausgeschlossen wurde, betrachten sie als zerstäubtes, durch die Strahlen gefärbtes Salz.

Natürliches, blau gefärbtes Natriumchlorid ist ebenfalls photoelektrisch wirksam, farbloses dagegen unwirksam.

Das durch die Strahlen violettbraun gefärbte Lithiumchlorid erwies sich ebenfalls lichtelektrisch empfindlich.

Kaliumchlorid, entweder durch Kathodenstrahlen behandelt oder durch Elektrolyse blau gefärbt, zeigt deutliche photoelektrische Empfindlichkeit.

Kaliumcarbonat wird durch Kathodenstrahlen violett gefärbt ähnlich dem Kaliumchlorid, und zeigt relativ geringe lichtelektrische Zerstreuung.

Rubidium- und Cäsiumchlorid färben sich unter auffallenden Kathodenstrahlen sehr schwach (namentlich das Cäsiumchlorid) grünlich. Nachdem E. Goldstein[7]) angibt, daß beide Salze keine Färbung durch die Kathodenstrahlen erleiden und Elster und Geitel in ihren Präparaten Spuren von Natrium gefunden haben, schreiben sie die von ihnen beobachtete Färbung den Verunreinigungen zu. Namentlich das durch Strahlen behandelte Cäsiumchlorid zeigt starke photoelektrische

Empfindlichkeit, obwohl es augenscheinlich durch die Kathodenstrahlen nur minimal verändert wird. Es genügte z. B. das Licht einer Gasflamme, das noch durch rotes Kupferglas filtriert wurde, um eine starke Zerstreuung der negativen Elektrizität herbeizuführen. Wird aber in demselben Apparate die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen und nachher die Zerstreuung der Elektrizität im Lichte öfters wiederholt, so bemerkt man, daß die zerstreuende Eigenschaft immer geringer und von kürzerer Dauer ist. Die photoelektrisch empfindliche Substanz läßt sich bei höherer Temperatur sublimieren. Natürliches Calciumfluorid ist um so mehr photoelektrisch empfindlich, je intensiver es gefärbt ist. Diese Eigenschaft ist aber stärker als bei natürlich gefärbtem blauem Steinsalz entwickelt. Farblose oder gelbe Varietäten sind nahezu unwirksam. Wird aber farbloses Calciumfluorid den Kathodenstrahlen ausgesetzt, so wird es bläulichviolett gefärbt und wird sehr stark photoelektrisch empfindlich. Diese Eigenschaft hört ähnlich, wie beim Natriumchlorid gesagt wurde, nach dem Erhitzen auf.

Calcium- und Baryumchlorid färben sich unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen nicht, zeigen eine geringe photoelektrische Empfindlichkeit, die Elster und Geitel den minimalen Mengen von $NaCl$ als Verunreinigung zuschreiben. Marmor zeigte keine Färbung durch Kathodenstrahlen und keine photoelektrische Empfindlichkeit.

Zinkoxyd wird durch Kathodenstrahlen nicht verändert und ist photoelektrisch unwirksam.

Phosphoreszierendes Zinksulfid, das schon von selbst eine Zerstreuung der negativen Elektrizität im Lichte zeigt, ist nach dem Behandeln durch Kathodenstrahlen nicht aktiver.

Gepulvertes Thüringer Röhrenglas gewinnt durch Kathodenstrahlen schwach bräunliche Farbe, wobei sein Phosphoreszenzvermögen geringer wird, die photoelektrische Eigenschaft ist aber gering.

Aus diesen experimentellen Tatsachen ziehen die Verfasser folgende Schlüsse.

Sie stimmen der Meinung E. Wiedemanns u. G. C. Schmidts [13]) zu, daß die Kathodenstrahlen chemische Reaktionen hervorrufen, und zwar Reduktionsreaktionen, daß aber die dabei frei gewordenen Metalle nachher mit der unveränderten Masse eine photoelektrisch wirksame feste Lösung bilden. Sie betrachten die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze als feste Lösungen des entsprechenden Metalls, analog dem durch Kupfer oder Gold gefärbten Glasflüssen. Aus dem photoelektrischen Verhalten von solchen Körpern schließen sie direkt auf einen Gehalt an freiem Metall und sind der Meinung, daß die blauen

Varietäten des natürlich gefärbten Calciumfluorids und Natriumchlorids durch Reduktionsprozesse in der Natur erzeugt sind.

Die durch Kathodenstrahlen gefärbten Haloidsalze der Alkalien, sowie das natürliche, blaue Steinsalz stellte auf rein chemischem Wege F. Giesel dar.[16]) Das von ihm angewandte Verfahren wurde zu anderen Zwecken schon früher von H. Rose[17]) und namentlich F. P. Le Roux[18]) beschrieben. Seine Arbeit berührt direkt das hier behandelte Thema, so daß eine Wiedergabe hier notwendig erscheint.

Er ließ auf wasserfreie Kristalle der Haloidverbindungen der Alkalien Metalldämpfe von Natrium oder Kalium in der Hitze einwirken.

Natriumchlorid oder farbloses Steinsalz wird dadurch gelb bis braun gefärbt, Kaliumchlorid oder Sylvin dunkelheliotrop, Kaliumbromid prachtvoll cyanblau, Kaliumjodid ebenfalls cyanblau gefärbt. Klare Kristalle von natürlichem Calciumfluorid werden durch Natriumdämpfe nicht verändert. Die Färbungen, die hier beschrieben sind, sind lebhafter, als die durch Kathodenstrahlen erzeugte, sie sind nicht oberflächlich, sondern durchdringen die ganze Kristallmasse. Die Farbe ist nicht von dem angewandten Metalldampf abhängig, sondern von dem betreffenden Haloidsalz. Die Farben sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, selbst unter Wasser, die Lösung ist farblos, und beim Umkristallisieren kristallisiert wieder farbloses Salz aus. Werden sie stark erhitzt, so verlieren sie ihre Farbe, ähnlich dem natürlichen oder durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze. Wenn aber vorsichtig erhitzt wird, namentlich das braune Natriumchlorid, so lassen sich andere Farben hervorrufen: rosa, blau, violett. Hält man das Erhitzen in dem betreffenden Stadium der Farbe auf, so bleibt die Farbe auch nach dem Erkalten bestehen; ähnliche Farbenveränderungen zeigt auch das durch Kathodenstrahlen gefärbte Salz und auch das natürliche blaue Steinsalz. Nach Giesels Meinung ist zwischen natürlich, synthetisch oder durch Kathodenstrahlen gefärbtem Natriumchlorid kein Unterschied, sondern dieselben sind identisch. Ein Unterschied zwischen natürlich und künstlich blau gefärbtem Steinsalz besteht bloß darin, daß das künstlich gefärbte rötlich fluoresziert.

Physikalische Eigenschaften der durch Kathodenstrahlen gefärbten Verbindungen und ihr Verhalten gegen Licht und Wärme beschreibt eingehend E. Goldstein.[19])

Das braun gefärbte Natriumchlorid wird im Lichte ziemlich dunkel, schmutzigbraun, dann graubraun, dunkelolivgrün und schließlich rein schiefergrau gefärbt; das Glas ist ohne jeden Einfluß auf den

hier genannten Vorgang. Wird das braune Natriumchlorid im Vakuum mit diffusem Licht belichtet, so wird es graubraun. Im direkten Sonnenlichte treten binnen wenigen Sekunden Veränderungen auf; wird ein Gläschen mit gefärbtem Salz in Schwefelkohlenstoff, in dem Jod aufgelöst ist, gesenkt, so zeigt sich bei Belichtung keine Farbenveränderung, woraus man schließen kann, daß die ultraroten Strahlen nicht imstande sind, die Farbenveränderungen hervorzurufen. Dagegen in reinen Schwefelkohlenstoff getaucht und der Sonne ausgesetzt, entfärbt sich das Salz, wie oben angegeben wurde; es genügen also sichtbare Teile des Spektrums, um die Umfärbung herbeizuführen. Auch die blaue Erhitzungsfarbe verschwindet langsam im Tageslicht.

Im Dunkeln läßt sich recht kräftig gefärbtes Natriumchlorid einige Monate aufbewahren und Goldstein ist der Meinung, daß die Färbung im Dunkeln erst nach Jahren zurückgeht. Das grau gewordene Natriumchlorid wird im Dunkeln nicht verändert, im diffusen Licht wird es nach einigen Wochen rein weiß. Die Wärme allein ohne Licht bringt die Farben nicht zum Verschwinden, aber die Wärme beschleunigt die Lichtwirkung sehr. Die im Dunkeln erfolgenden Farbenveränderungen werden dagegen durch Temperaturerniedrigung verlangsamt. Das braun gefärbte Natriumchlorid zeichnet sich außerdem durch besonderes Verhalten gegen die Wärme aus: durch das Erwärmen erzielte Farben bleiben beim schnellen Abkühlen bestehen. Wird das braune Natriumchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, zeigt es eine leicht rötliche Nuance, beim Erhitzen mit der Bunsenflamme kann es fast rein rot werden; wird es schnell in kaltes Wasser getaucht, so verschwindet das Rot schnell und erscheint beim neuen Erhitzen wieder. Erhitzt man das Salz, wenn es rötlich geworden, noch stärker, so färbt es sich blau.

Kaliumchlorid. Das durch Kathodenstrahlen gefärbte Salz ist stark empfindlich. Binnen 2 Minuten tritt bei gewöhnlichem Licht eine Farbenveränderung ein, im Sonnenlicht nach einigen Sekunden; im Dunkeln dagegen verblaßt die Farbe erst nach 1—2 Tagen.

Kaliumbromid wird durch Kathodenstrahlen bläulich gefärbt, die Farbe erinnert an $CuSO_4$; es ist sehr lichtempfindlich, läßt sich auch im vollsten Dunkel ohne Farbenverschwinden nicht aufbewahren, sondern wird nach ca. 5 Tagen weiß. Wirkt aber auch die Wärme gleichzeitig ein, so läßt sich ein besonders schnelles Verschwinden der Farbe konstatieren. E. Goldstein deutet die Erscheinung so, daß man es hier vielleicht mit direkten Wärmewirkungen zu tun hat, oder

daß die Wärme es erleichtert, daß die Teilchen, die in Zwangszustand gebracht worden sind, wieder in die ursprüngliche Lage kommen.

Kaliumjodid erhält eine grüne Färbung, ist dem Eisensulfat ähnlich und ebenfalls lichtempfindlich, sogar noch empfindlicher als *KBr*. Seine Farbe schwindet schneller auch im Dunkeln, als bei *KBr* und *KCl*, mit denen es sonst gleiche Eigenschaften gemeinsam hat.

E. Goldstein rät deswegen, im Dunkeln zu arbeiten, falls es sich um kräftig gefärbte Präparate handelt und er hält an seiner Meinung fest, daß die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze physikalische Modifikationen darstellen.

G. C. Schmidt[20]) setzte das Baryumplatincyanid, sowie andere Platincyanide der Wirkung der Kathodenstrahlen aus, und zwar bei einer Temperatur von —10°, und beobachtete, daß die Kristalle sich braun färbten und gleichzeitig ihr Phosphoreszenzvermögen verloren. Eine ähnliche Beobachtung machte schon früher E. Wiedemann[2]), der die beschriebene Veränderung dem Kristallwasserverlust zuschrieb.

Über eine ähnliches Verhalten des Calcium- und Baryumplatincyanids berichtet Th. Des Coudres[21]) als er sogenannte Lenardsche Strahlen studierte. Wurde Baryumplatincyanid (als Schirm) den Kathodenstrahlen, die in die Atmosphäre aus dem Rohre ausgetreten sind, ausgesetzt, so bildeten sich orangerote Flecke, wobei auch das Fluoreszenzvermögen des Baryumplatincyanids stark abnahm. Die Wirkung der Lenardschen Strahlen ist eine sehr schnelle.

Auch Calciumplatincyanid wird verändert; denn wird es öfters den Strahlen ausgesetzt, so bedeckt es sich mit einen rotbraunen Überzug. Natriumchlorid wird von den Kathodenstrahlen beim Atmosphärendruck geradeso gelbbraun gefärbt wie im Vakuum, ebenso wird Kaliumchlorid violett und Kaliumbromid hellblau.

Um die Frage entscheiden zu können, ob die Farbenveränderungen der Verbindungen, die durch Kathodenstrahlen hervorgebracht werden, durch chemische oder physikalische Prozesse bedingt sind, unternahm R. Abegg[22]) eine vergleichende Untersuchung von einigen Verbindungen der Alkalimetalle, des Kupfers, des Silbers und Quecksilbers. Der von ihm benutzte Apparat war derselbe, den E. Goldstein beschrieben hat.[7])

Wurden *NaCl*, *KCl* oder *KBr* den Kathodenstrahlen ausgesetzt, so wurde keine Gasentwickelung und infolgedessen auch keine Vakuumverschlechterung konstatiert. Die gefärbten Salze (Natrium- oder Kaliumchlorid) zeigten relative Beständigkeit in einer gesättigten Lösung des betreffenden Salzes und als braungelbes *NaCl* in einer konzentrierten *NaCl*-Lösung aufgeschlemmt wurde und diesen Brei gasförmiges

Chlor geleitet wurde, änderte das *NaCl* seine Farbe nicht. Eine Lösung von 10 g des gefärbten Salzes im Wasser mit Phenolphtalein geprüft, zeigte neutrale Reaktion und eine Lösung von Kaliumpermanganat wurde durch das gefärbte Salz nicht reduziert. Auch stimmten die Löslichkeiten der gewöhnlichen und gefärbten Salze völlig überein. Werden die gefärbten Salze durch Erwärmen in farblose umgeändert, so senden sie im Momente der Umwandlung keine wirksamen Strahlen aus. Das Kaliumsulfat zeigte schwach violette Nachfarbe nur dann, wenn es ein wenig mit Kaliumchlorid verunreinigt war, im absolut reinen Zustande bleibt es anscheinend unverändert, zeigt aber unter den Kathodenstrahlen eine starke, hellblaue Fluoreszenz.

Cuprichlorid wird beim Bestrahlen bloß schwach dunkel gefärbt, wobei sich keine Chlorentwickelung konstatieren läßt. Wurden aber einige Körner im Kathodenrohr erhitzt und gleichzeitig bestrahlt, so bemerkte er, daß das Vakuum sich verschlechterte und die Quecksilberoberflächen des Apparates, die mit dem Kathodenrohr kommunizierten, bezogen sich mit einer matten Haut.

Cuprochlorid wird durch Strahlen zu einer hellgrünen, schönen Fluoreszenz erregt, ohne daß die Verbindung dabei eine merkliche Veränderung erleidet.

Silberchlorid wird im trockenen Zustande mit größter Leichtigkeit durch Kathodenstrahlen verändert. Es zeigt zuerst schön grünliche Fluoreszenz, wie schon früher von E. Wiedemann und G. C. Schmidt beobachtet wurde [13]), dann verschwindet die Fluoreszenz und das Salz färbt sich blauschwarz, bei Einwirkung von sehr intensiven Kathodenstrahlen geht die Farbe ins Bräunliche über. Das durch die Strahlen gefärbte Salz erlangt seine ursprüngliche Färbung durch bloßes Erhitzen nicht wieder, sondern es ändert seine Farbe in Grau. Durch Sonnenlicht wird das blauschwarz gewordene *AgCl* erdig hellbraun gefärbt ebenso wie das weiße nicht bestrahlte Salz. Bei der Behandlung von *AgCl* mit Kathodenstrahlen tritt eine geringe Verschlechterung des Vakuums ein, es bildet sich aber an der Quecksilberoberfläche keine Haut. Ein abweichendes Verhalten zeigt dagegen das Silberbromid. Die gelbe Verbindung wird zuerst grünlich, dann dunkelgrau, ähnlich wie beim Belichten mit Sonnenlicht. Das grau gefärbte Salz kann durch Erwärmen, oder mittels intensiver Kathodenstrahlen wieder gelb werden und bei Behandlung mit schwächeren Kathodenstrahlen tritt wieder graue Farbe auf, so daß nach Abeggs Meinung eine Analogie im Verhalten mit den Alkalihaloiden vorliegt. Auch hier konnte ähnlich wie

bei *AgCl* eine Vakuumverschlechterung beobachtet werden in dem Momente, als das Salz bestrahlt wurde.

Calomel zeigt unter den Kathodenstrahlen eine äußerst helle rotgelbe Phosphoreszenz (s. E. Wiedemann und G. C. Schmidt[13]) und färbt sich schwach gelb, ähnlich wie im Licht; wirken intensive Kathodenstrahlen ein, so zersetzt sich das Salz so, daß Quecksilber und Quecksilberchlorid $HgCl_2$ sublimieren.

Aus seinen Beobachtungen zieht R. Abegg folgende Schlüsse.

Die durch Kathodenstrahlen veränderten Substanzen, namentlich die Haloidverbindungen der Alkalimetalle, stellen physikalische Modifikationen vor, die sich durch verschiedene Löslichkeit von normalen Verbindungen nicht unterscheiden (s. o.). Es tritt keine chemische Veränderung ein infolge der Einwirkung der Kathodenstrahlen, denn es läßt sich keine Vakuumverschlechterung bemerken (die aber sicher eintreten müßte, falls infolge der Zersetzung z. B. das Halogen entweichen würde). Das Quecksilber im Apparate zeigte keine Haut an der Oberfläche, die sicher entstehen würde, wenn z. B. das entweichende Chlor mit dem Metall in Kontakt käme. In dem Falle, daß Chlor entweichen würde, ist die Annahme der Subchloridbildung wahrscheinlich, aber gegen diese Subchloridhypothese sprechen nach Abeggs Meinung folgende Tatsachen.

1. Die gefärbten Salze werden durch bloßes Erhitzen im Vakuum entfärbt und durch Kathodenstrahlen wiederum gefärbt (s. auch *AgBr*), und falls es Subhalogenide wären, würde sich farbloses Oxyd oder Hydroxyd bilden, wozu natürlich entweder Sauerstoff oder Wasserstoff nötig ist, was aber nach Abeggs Meinung hier ausgeschlossen ist.

2. Es wird das Vakuum bei der Einwirkung der Strahlen auf Alkalihalogenide nicht verschlechtert, und es bildet sich an der Quecksilberoberfläche der Pumpe keine Haut einer festen Verbindung, als Zeichen des entweichenden Halogens.

3. Die nachgewiesene Neutralität der Lösung eines gefärbten Salzes.

4. Die relative Stabilität der gefärbten Salze in gesättigter Lösung der betreffenden Alkalihalogeniden, sogar auch wenn gasförmiges Chlor in die wäßrige Suspension eingeleitet wird.

5. Die Eigenschaft, eine Permanganatlösung nicht zu reduzieren.

Die Kathodenstrahlen wirken also nach R. Abeggs Erklärung nicht chemisch, sondern bloß physikalisch, indem neue Modifikationen entstehen und die Wirkung der Kathodenstrahlen und die des Lichtes in manchen Fällen verschieden ist.

J. Elster und H. Geitel[23]) unternahmen von neuem das Studium der photoelektrischen Empfindlichkeit der durch Kathodenstrahlen gefärbten Halogenverbindungen der Alkalimetalle (s. 15) und verglichen mit ihr a) die durch Alkalidämpfe gefärbten Alkalihalogenverbindungen, b) durch Elektrolyse blau gefärbtes *NaCl*, c) natürlich gefärbtes Steinsalz und d) durch Berlinerblau gefärbtes *NaCl* resp. *NaBr* (siehe F. Kreutz[14])), um vielleicht die Identität der auf so verschiedenen Wegen dargestellten Substanzen nachzuweisen. Als Lichtquelle benutzten sie Sonnenlicht. Die Dauer der Exposition war 60 Sekunden und sie geben ihre Resultate in folgender Tabelle an.

Substanz	*NaCl* durch Kathodenstrahlen gefärbt, 1 Jahr im Dunkeln aufbewahrt	*KBr* durch Kaliumdampf gefärbt, fast schwarz	Wie voriges schön blau	Steinsalz durch Kaliumdampf braun bis blau gefärbt	Natürl. violettes Steinsalz aus Thiede	*NaCl* durch Berlinerblau gefärbt	*NaBr* durch Berlinerblau gefärbt
Elektrometr. Ausschlag in Skalenteilen im Lichte	+214	+171	+101	+73	+23	+1	+1
Elektrometr. Ausschlag in Skalenteilen im Dunkeln	—	−4	+2	−10	−2	−3	—

Das durch Kaliumdampf gefärbte Sylvin ist ebenfalls deutlich lichtelektrisch empfindlich. Natürliches, wasserklares Calciumfluorid wird durch Kathodenstrahlen tiefviolett gefärbt und erlangt dadurch auch lichtelektrische Empfindlichkeit, die bedeutend größer ist als bei natürlich violett gefärbtem Flußspat.

Auf Grund der erhaltenen Resultate sprechen sich J. Elster und H. Geitel in folgender Weise aus. Das Erhitzen der Alkalihalogenide im Alkalimetalldampf ruft dieselben Veränderungen hervor wie die Kathodenstrahlen, das Metall löst sich spurenweise mit blauer Farbe in dem Salze auf und verursacht die lichtelektrische Empfindlichkeit. Diese Annahme spricht für die von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[9]) ausgesprochene Meinung, daß die Kathodenstrahlen reduzierend wirken und gegen diejenige R. Abeggs[22]), der diese Eigenschaft der Kathodenstrahlen bestreitet. Die von R. Abegg beobachtete Tatsache, daß die gefärbten Salze auch z. B. durch Chlor nicht sofort entfärbt werden, erklären sie so, daß das färbende Prinzip durch das Salz vor der Einwirkung von Reagenzien geschützt wird. Die anscheinende Neutralität einer Lösung des gefärbten Salzes läßt sich dadurch erklären, daß die

Die positive Lichtsäule ruft keine Färbung der Salze hervor, wohl zeigen aber die behandelten Substanzen eine Thermolumineszenz.

Das Licht des elektrischen Flammenbogens färbt *NaCl*, *NaBr*, *KCl* und *KBr* nicht, die Verbindungen zeigen aber nachher ebenfalls eine Thermolumineszenz.

Die Einwirkung der Kathodenstrahlen erklären die oben genannten Autoren folgendermaßen. Die Strahlen verändern die Verbindungen nicht nur oberflächlich, sondern auch in etwas tiefer liegenden Schichten, aus denen aber das Halogen (z. B. Chlor) nicht entweichen kann, oder nur ganz allmählich, es bleibt also in der Substanz gelöst. Dagegen durchdringt bei der Einwirkung des Metalldampfes der Dampf die ganze Masse des Salzes, ohne daß dabei freies Halogen auftritt. Dadurch erklären E. Wiedemann und G. C. Schmidt die von ihnen beobachtete Tatsache, daß die durch Kathodenstrahlen gefärbten Verbindungen Thermo- und Lyolumineszenz zeigen, die durch Behandlung in Metalldämpfen dargestellten dagegen nicht.

Die Alkalität der bestrahlten Salze läßt schließen, daß ein Überschuß an Metall vorhanden ist; ob in freier Form oder als Subhalogenid, läßt sich nicht nachweisen, aber aus dem Verhalten und Habitus der Absorptionsspektren meinen E. Wiedemann und G. C. Schmidt schließen zu können, daß der subhalogeniden Theorie der Vorzug zu geben ist.

Da die Alkalihalogenide Thermolumineszenz zeigen, nachdem sie dem Lichte des Flammenbogens ausgesetzt wurden, halten die Autoren für wahrscheinlich, daß das Licht die Alkalihalogenide ebenfalls verändert, entgegen Abeggs Behauptung.

P. Villard[25]) konstatierte in einer Arbeit über Kathodenstrahlen, daß das Kupferoxyd, welches an einer Kupferplatte hergestellt war, durch Kathodenstrahlen zu Kupfer reduziert wird und zwar auch dann, wenn man in einer Sauerstoffatmosphäre arbeitet. Quarz wird durch Strahlen schwarz gefärbt überall wo Kathodenstrahlen aufgefallen sind, wohl infolge der Reduktion. Glas, das mittels Cuprioxyd (CuO) grün gefärbt ist wird nach dem Behandeln mit Kathodenstrahlen rot, wohl infolge der Reduktion von CuO zu Cu_2O. Bleihaltige Crookessche Röhren färben sich nach längerem Gebrauch an verschiedenen Stellen schwarz, wahrscheinlich durch reduziertes metallisches Blei.

Teilweise auf Grund der verschiedenen chemischen Strahlenwirkung sprechen A. Battelli und L. Magri[26]) die Meinung aus, daß in unipolaren Effluvien zwei Arten von Strahlen existieren. Sie benutzten eine besondere, im Original abgebildete Apparatur. Zwischen 2 Elek-

troden befand sich eine Kupferplatte und über derselben oben und unten gläserne Arme; verbindet man die Elektrode mit dem positiven oder negativen Pole der Elektrisiermaschine, so beobachtet man bei nicht zu hoher Verdünnung eine recht stärke oxydierende Wirkung der Strahlen; steigert man die Verdünnung, so nimmt die oxydierende Wirkung ab und bei sehr hohem Vakuum tritt das umgekehrte Phänomen ein, eine ganz schwache Oxydation in den Strahlen und größere dagegen im Schatten, den die gläsernen Arme an der Kupferplatte erzeugen.

Die Autoren sind der Meinung, daß es sich hier um zweierlei Strahlungsarten handelt: 1. Kathodenstrahlen, die negativ geladen sind, die Rohrwand zur Fluoreszenz erregen und reduzierend wirken, 2. Anodenstrahlen, welche positiv geladen sind und oxydierend wirken.

W. Biegon v. Czudnochowski[27]) schreibt, daß ein fast farbloser Flußspatkristall nach vielfacher Behandlung mit Kathodenstrahlen an der Fläche, die der Kathode zugewendet war, eine dunkel violette fast schwarze Farbe annahm. Im reflektierten Lichte erscheint die gefärbte Fläche mit schwachem Bronzeschimmer, besonders an den Rändern. Die Färbung ist nur oberflächlich, die prachtvoll blaue Phosphoreszenz verschwindet nicht mit der eintretenden Färbung, noch zeigt sich eine Abnahme in der Intensität der Phosphoreszenz.

Etwas später beschreibt derselbe Autor[28]) eine interessante Erscheinung. Er benutzte eine Hohlspiegelkathode und bemerkte dabei, daß bei genügend langer Belichtung farbloser Flußspat, farbloses Steinsalz eine Färbung (violett resp. gelbbraun) in konzentrischen Ringen annehmen. Eine ebene Kathode dagegen gibt nur eine gleichmäßige Färbung.

P. Villard[29]) gibt folgende Erklärung für die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. „Ich halte es vorläufig noch für fraglich, ob man es hier mit einer spezifischen Wirkung der Kathodenstrahlen zu tun hat; es kann sich ebensogut um gewöhnliche Elektrolyse handeln. In dem angeführten Falle der Reduktion von Kupferoxyd zu Kupfer (s. 25) z. B. muß ja die von den Kathodenstrahlen transportierte negative Ladung durch die Oxydschicht hindurchfließen und da alle Metalloxyde elektrolytische Leiter sind, so muß sich hierbei Kupfer an der Oberfläche ausscheiden.“

K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauß[30]) bemerkten bei Versuchen, ob verschiedene Verbindungen durch Einwirkung der Kathodenstrahlen radioaktiv werden, daß Wismuthydroxyd unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen schwach dunkel gefärbt wird, aber dabei inaktiv bleibt. Über die Ursache der Färbung machen sie keine Angabe.

Um seine weiter unten gegebene Erklärung zu stützen, dehnte G. C. Schmidt seine Untersuchungen auch auf einige, bis jetzt nicht untersuchte Verbindungen aus.

Bei Alkalihaloiden konnte eine deutliche Alkalität konstatiert werden, wenn die Verbindungen (es wurde besonders sorgfältig gereinigtes *NaCl* und *KCl* angewandt) auch nur kurze Zeit bestrahlt wurden. Das zu diesem Zwecke angewandte Verfahren ist das von Emich[32]) empfohlene. Die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze verwandeln sich durch bloßes Anhauchen in ungefärbte um, zeigen dieselben chemischen Eigenschaften ebenso Lichtempfindlichkeit, Zersetzung durch Wasser und gleiche Absorptionsspektra wie die synthetisch gefärbten Alkalihaloide.

Silberchlorid. Bei dieser Verbindung wurde von G. C. Schmidt eine Potentialmessung vorgenommen gegen $n/10\,HCl$, zum Zwecke der Identifikation von durch Licht und Kathodenstrahlen verändertem Silberchlorid, wobei festgestellt wurde, daß das in beiden Fällen gemessene Potential nicht einmal $^1/_{1000}$ Volt verschieden sei und demnach also die beiden Substanzen identisch sind. Weil nach Luther[33]) das durch Licht veränderte Silberchlorid eine Zusammensetzung hat, die der Formel Ag_2Cl entspricht, glaubt G. C. Schmidt, daß man auch für das durch Kathodenstrahlen veränderte Silberchlorid auf Grund der Potentialmessung dieselbe Zusammensetzung anzunehmen hat.

Merkurochlorid, *HgCl*, färbt sich unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen intensiv schwarz, was nach der Meinung Schmidts ebenfalls von der Reduktion herrühren soll.

Merkurichlorid, $HgCl_2$, wird fast augenblicklich von Kathodenstrahlen zu *HgCl* reduziert, was sich mittels Ammoniak (Schwärzung) nachweisen läßt. Experimentell wurde nachgewiesen, daß ultraviolette Strahlen allein nicht imstande sind, die Reduktion zu verursachen.

Quecksilbersulfat, $HgSO_4$, leuchtet unter auffallenden Kathodenstrahlen schön gelb, es läßt sich mittels Ammoniak die Gegenwart von Hg_2SO_4 nachweisen. Die Zersetzung verläuft aber langsamer als bei Quecksilberchlorid, was G. C. Schmidt dadurch erklärt, daß das SO_4-Radikal schwer flüchtig zu sein scheint (s. weiter unten).

Strontium- und Baryumsulfate werden durch Kathodenstrahlen nur dann gefärbt, wenn sie Verunreinigungen enthalten. Bei reinen Salzen fand G. C. Schmidt auch nach langer Einwirkung der Strahlen keine Nachfarbe.

Reinstes sublimiertes Ferrichlorid wird nach 15—30 Minuten durch Kathodenstrahlen beeinflußt und das Reaktionsprodukt gibt mittels

$K_3Fe(CN)_4$ eine deutliche Ferroreaktion. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß diese Reaktion weder durch die reduzierende Wirkung der Atmosphäre im Kathodenrohr bedingt wird, noch durch ultraviolettes Licht (auf das Salz wurde eine Flußspat- oder Quarzplatte gelegt), welches keinen Einfluß auf das Ferrichlorid zu haben scheint. Auch das positive Licht ist nach langer Einwirkung wirkungslos. Durch eine vergleichende Messung wurde gefunden, daß die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf Ferrichlorid ca. 10^{-6} cm tief stattfindet, so daß auch die tiefer liegenden Moleküle zersetzt werden (der Durchmesser der Moleküle wird ca. 10^{-8} cm angenommen).

Auf Grund seiner experimentellen Resultate erklärt G. C. Schmidt die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen folgendermaßen.

Nachdem er sich überzeugt hat, daß das ultraviolette Licht nicht das wirkende Agens ist, wie E. Goldstein annimmt, sucht er mittels der Elektronentheorie den Vorgang aufzuklären. Wie bekannt, bestehen die Kathodenstrahlen aus negativen fortgeschleuderten Elektronen; treffen dieselben z. B. auf $AgCl$, welches aus einem positiv geladenen Ag-Atom und einem negativ geladenen Cl-Atom besteht, also die Konstitution $Ag_2 \overset{+}{\underset{+}{}} Cl_2 \overset{-}{\underset{-}{}}$ besitzt, so kann das Elektron nur auf die Weise dauernd festgehalten werden, daß es die eine Valenzladung des Silbers sättigt. Das letztere kann dann nicht mehr zwei Atome Chlor binden, das eine entweicht, verbindet sich mit einem anderen positiv geladenen Elektron oder vereinigt sich auf eine andere Weise zu einem indifferenten Cl_2-Molekül. Es bleibt somit das Silbersubchlorid $Ag_2 \overset{+-}{\underset{+}{}} Cl^-$ zurück, bei dem die eine Valenzladung des Silbers durch ein Elektron gesättigt ist. Nimmt man an, daß das Silbersubchlorid $Ag_2 \overset{+-}{\underset{+}{}} Cl^-$ zweiwertiges Chlor enthält, so muß man annehmen, daß das negative Elektron zum Chlor hinüberwandert: $Ag_2 \overset{+}{\underset{+}{}} Cl \overset{-}{\underset{-}{}}$. Auf Grund dieser Überlegung ist G. C. Schmidt zur Überzeugung gekommen, daß außer Alkali- und Silberhaloiden auch andere Verbindungen mit flüchtigen Säureradikalen durch Kathodenstrahlen reduziert werden, wie er, wie oben gesagt wurde, an $FeCl_3$, $HgCl_2$ usw. nachweisen konnte. Die Elektronen der Kathodenstrahlen sättigen die positiven Valenzladungen des Metalls und bilden ein indifferentes Ion, das negativ geladene Säureradikal vereinigt sich, falls es nicht flüchtig ist, mit einem positiven Elektron und bildet so ebenfalls ein Ion. Vereinigen sich die beiden Reste wieder miteinander, wobei ihre elektrischen Ladungen in Schwingungen geraten und die Elektronen sich ebenfalls miteinander verbinden, so

senden sie Licht aus, womit sich alle bei festen Lösungen beobachteten Erscheinungen erklären lassen. Nach dieser Auffassung wirken die Kathodenstrahlen zunächst dissoziierend und nur dann reduzierend, wenn das Säureradikal flüchtig ist. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch die schwer- oder nichtflüchtigen Ionen sich mit dem unzersetzten Salz umsetzen, wobei chemische Umwandlungen auftreten. Die bei Quecksilbersulfat $HgSO_4$ beobachtete Wirkung der Strahlen erklärt G. C. Schmidt so, daß die Verbindung zunächst in Ionen Hg^{+-}_{+-} und $SO_4{}^{-+}_{-+}$ zerfällt, das Hg-$^{+-}_{+-}$ Ion verbindet sich dann mit $HgSO_4$ zu Hg_2SO_4.

E. Goldsteins Hypothese, wonach die Färbungen von Ionen herrühren sollen, scheint nach G. C. Schmidts Meinung plausibel zu sein, denn es ist bekannt, daß z. B. die Haloidsalze der Alkalimetalle weit unter ihrem Schmelzpunkt den Strom leiten, also schon im festen Zustande dissoziiert sind; würden die Färbungen durch Ionen verursacht sein, so müßten die Salze schon bei diesen Temperaturen gefärbt sein, was jedoch den bekannten Tatsachen widerspricht. Man könnte einwenden, daß die Ionen bei höherer Temperatur farblos und bei gewöhnlicher gefärbt sind; dem widerspricht die Beobachtung, wonach z. B. das violette $NaCl$ sehr hoch erhitzt werden kann, ohne seine Farbe einzubüßen.

Gegen die Annahme E. Goldsteins[7]), daß man durch Kathodenstrahlen gefärbte Verbindungen als physikalische Modifikationen der gewöhnlichen Verbindungen zu betrachten habe, wendet G. C. Schmidt ein, daß man z. B. gelbbraunes $NaCl$ durch bloßes Anhauchen in ungefärbtes umwandeln kann, welche Erscheinung durch seine Subhaloidtheorie leicht erklärbar ist.

W. Biegon v. Czudnochowski[34]) verfolgte weiter die von ihm früher[28]) beobachtete Erscheinung, daß beim Benützen einer Hohlspiegelkathode und bei genügend langem Belichten farblose Flußspat- oder Steinsalzplatten die Färbungen in konzentrischen Ringen erlangen.

Er fand bei wiederholter Untersuchung der Erscheinung, daß die ringförmigen Färbungen von den Platten sich abwischen lassen, also nur oberflächlich sind und von der Kathodenzerstäubung stammen. Erst unter ihnen erscheint die Färbung, die auch oberflächlich, aber nicht abwischbar ist. Bei Flußspat ist es die bekannte violette Färbung, die sich bei einer Temperatur von 200° binnen 30 Minuten nicht ändert, bei 350° erscheint eine stark grüne Thermolumineszenz, ohne daß dabei die Färbung verändert wird. Bei ca. 500° beginnt sie langsam zu

verblassen, bei Rotglut verschwindet sie vollständig, wobei sehr intensives blaues Leuchten auftritt.

Um die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf chemische Verbindungen in der chemischen Analyse brauchbar zu machen, unternahm E. Goldstein[35]) die sehr interessante Untersuchung über den Einfluß der Verunreinigungen auf Nachfarben. Dabei fand er, daß die Salze, nachdem ihnen eine kleine Menge einer anderen Substanz als Verunreinigung zugesetzt wurde, nicht nur abgedampft, sondern auch geschmolzen werden müssen, um die Wirkung der Zusätze auf die Nachfarbe zu erzielen. Er fand nämlich, daß z. B. ganz reine Sulfate von *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* durch Kathodenstrahlen nicht gefärbt werden, wenn nicht Carbonate oder Chloride als Verunreinigungen zugegen sind. Wird dem Kaliumsulfat ein wenig $LiCl$ einverleibt, so erzeugen die Kathodenstrahlen eine blaugraue Färbung, bei $NaCl$-Zusatz erscheint nicht die gelbe Nachfarbe des Natriumchlorids, sondern eine tief violette Farbe. Die Farbe des K_2SO_4 wird durch die Gegenwart von $^1/_{10\,000}\,NaCl$ schon merklich beeinflußt und bei $^6/_{10\,000}\,NaCl$ erscheint schon violette Farbe, nach Zusatz von KCl eine blaßviolette.

Das reinste käufliche K_2SO_4 zeigte immer eine grüne Nachfarbe, auch wenn K_2CO_3 zugesetzt wurde oder nicht, was E. Goldstein auf die Vermutung führte, daß dies von Spuren K_2CO_3 verursacht wird. Diese Annahme hat sich bestätigt; durch Umkristallisieren ließ sich ein Salz gewinnen das von Strahlen nicht gefärbt wurde. Wurde aber bloß $^1/_{25\,000}$ von K_2CO_3 beigemischt, so trat wieder die grüne Nachfarbe ein. Auf Zusatz von ein wenig Kaliumphosphat wird die Nachfarbe des K_2SO_4 fleischfarben.

Auch bei Natriumsulfat ändern sich die Farben durch Zusätze; diese sind aber andere als bei K_2SO_4.

Natriumcarbonat allein gibt eine rosa Nachfarbe, ist ein wenig $NaCl$ zugegen, so erscheint es heliotropblau. Auch Phosphate, Borate und Silikate färben sich im reinen Zustande durch die Kathodenstrahlen nicht, für Carbonate ließ sich eine sichere Entscheidung nicht treffen.

Daß Natriumborat eine violette Nachfarbe zeigt, beruht nach E. Goldsteins Meinung auf minimalem $NaCl$-Gehalt.

Strontiumchlorid zeigt für sich allein keine Nachfarbe, wird Kaliumphosphat zugesetzt, so entsteht eine heliotropblaue Färbung, obwohl Kaliumphosphat für sich allein keine Nachfarbe gibt.

Auch reines Baryumchlorid besitzt keine Nachfarbe. E. Goldstein führt auch ein interessantes Beispiel dafür an, daß man mittels

Nachfarben gleichzeitig mehrere Verunreinigungen nachweisen kann, wenn die erzeugten Nachfarben eine verschiedene Dauer im Tageslicht besitzen: K_2SO_4 durch K_2CO_3 und gleichzeitig durch Na_2CO_3 verunreinigt erscheint zuerst graugrün bis grüngrau, je nach der Menge von Natriumcarbonat; das von dem Na-Gehalt erzeugte Grau verschwindet im Lichte relativ schnell und hinterläßt das vom K_2CO_3 erzeugte Grün.

Es zeigen also nach E. Goldstein reine Sulfate, Phosphate, Silikate, Borate der Alkalien, sowie Haloidsalze der alkalischen Erden keine Nachfarben. Es sind die „Verunreinigungen", welche die Ursache einer Nachfarbe bei diesen Verbindungen sind; diese müssen aber mit reiner Substanz geglüht oder geschmolzen werden, d. h. sie müssen als feste Lösungen vorhanden sein um wirksam zu sein, wie schon oben bemerkt wurde. Wenn der Betrag der Beimengung oder gelösten Verbindung ein gewisses Maximum erreicht, so sind die Nachfarben am kräftigsten, wonach die Zusätze wieder eine Schwächung verursachen, eine Erscheinung, welche E. Goldstein mit Beobachtungen über Phosphoreszenz der anorganischen Präparate vergleicht.[36])

Als Zusätze wirken auf die Nachfarben Phosphate und besonders Carbonate kräftig ein; verschiedene Metalle erzeugen verschiedene Nachfarben; die aber auch von der Verbindung abhängig sind, in welcher ein bestimmtes Metall zugesetzt wird, so daß z. B. das Chlorid, Bromid oder Jodid desselben Metalls verschieden wirkt.

Die Nachfarbe tritt nur bei dem Teil der festen Lösung auf, der dissoziiert ist und der sich an der Färbung beteiligt. Die Erscheinung, daß Alkalihaloide ohne vorheriges Schmelzen Nachfarben zeigen, könnte man ebenfalls den Verunreinigungen zuschreiben. Aber dies trifft nach E. Goldsteins Meinung nicht zu, weil z. B. verschiedene Fraktionen von $NaCl$ gleiches Verhalten aufweisen. Vielmehr glaubt E. Goldstein, daß die reinen Alkalihalogenide einen kleinen dissoziierten Anteil enthalten (etwa wie reine flüssige Lösungsmittel), der der Träger der Phosphoreszenz und Nachfarbe ist. Auf Grund der oben mitgeteilten Tatsache, daß z. B. eine so minimale Menge von K_2CO_3 so merklich die Nachfarbe des K_2SO_4 beeinflußt, ist E. Goldstein der Meinung, daß man das Verfahren zu analytischen Zwecken anwenden kann, daß es in manchen Fällen, was Empfindlichkeit anbelangt, die Spektralanalyse übertreffen kann.

Eine sehr interessante Arbeit über chemische Wirkungen der Kathodenstrahlen auch bei der Temperatur von flüssiger Luft ist ebenfalls von E. Goldstein[37]) erschienen. Er hat vergleichende Experimente bei verschieden tiefen Temperaturen unternommen, so daß er z. B. bei

der Temperatur von flüssiger Luft auch diejenigen Substanzen den Kathodenstrahlen aussetzen konnte, die entweder wegen hoher Dampfspannung oder infolge von Zersetzlichkeit bei gewöhnlicher Temperatur bisher der Untersuchung sich entzogen haben. Es wurde zuerst konstatiert, daß das $NaCl$ bei der Temperatur von flüssiger Luft grünlichgelbe Nachfarbe gibt, statt gelblichbraune bei der gewöhnlichen Temperatur, KCl wieder rote, statt veilchenfarbiger Nachfarbe. Auch die durch Metalldämpfe gefärbten Alkalihaloide ändern ihre Farbe bei der Temperatur der flüssigen Luft. E. Goldstein spricht sich an dieser Stelle über die synthetisch gefärbten Alkalihaloide so aus, daß er sie als vollkommen verschieden betrachtet von denen, die ihre Färbung durch Kathodenstrahlen erlangt haben. Denn die synthetischen zeigen a) keine Thermolumineszenz, b) zerstreuen nicht die negative elektrische Ladung im zerstreuten Tageslicht, c) reagieren alkalisch, d) sind auch im Sonnenlicht beständig, während die durch Kathodenstrahlen veränderten Substanzen ganz abweichende Eigenschaften nach E. Goldsteins Meinung zeigen.

E. Goldstein stellte sich zur Aufgabe, die von Elster und Geitel[15]) ausgesprochene Hypothese zu prüfen, nach welcher das Metall als färbendes Prinzip in den durch Kathodenstrahlen umgewandelten Substanzen zu betrachten sei. Er wählte dazu Ammoniumsalze, bei denen ein färbender Metallbestandteil fehlt.

NH_4Cl, bei gewöhnlicher Temperatur bestrahlt, zeigt keine merkliche Veränderung, dagegen bei der Temperatur der flüssigen Luft (ich werde im folgenden die „Temperatur der flüssigen Luft“ bloß als „tiefe Temperatur“ bezeichnen) tritt eine grüngelbe Nachfarbe auf. Auch bei tiefen Temperaturen verblaßt die Färbung im Tageslicht allmählich und verschwindet sehr rasch, wenn die tiefe Temperatur auf Zimmertemperatur steigt. Wird bei Temperaturen zwischen 0^0 und -10^0 gearbeitet, so bekommt man ebenfalls eine Nachfarbe, die aber äußerst rasch verschwindet.

NH_4Br wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Kathodenstrahlen ganz blaßgelblich, bei tiefer Temperatur kräftig gelbbraun gefärbt.

NH_4J wird bei gewöhnlicher Temperatur kräftig rötlichbraun, bei tiefer Temperatur olivbraun; es gibt an Schwefelkohlenstoff kein Jod ab und verblaßt im Tageslicht allmählich.

NH_4F wird bei tiefer Temperatur tiefblau, $NH_4F \cdot HF$ wird ebenfalls blau, aber blasser.

Wie man aus diesen Beispielen deutlich sehen kann, treten auch bei Ammoniumverbindungen deutliche Nachfarben auf und es lag der

Gedanke nahe zu prüfen, ob man das Radikal Ammonium als Ursache der Färbung zu betrachten hat. Deswegen unterzog E. Goldstein auch andere substituierte Ammoniumsalze der Prüfung und erhielt folgende Resultate:

	bei höherer Temp.		bei tiefer Temp.
Tetramethylammoniumchlorid . .	zitronengelb	bis	schwefelgelbgrün
Tetraäthylammoniumchlorid . . .	rosa	bis	safrangelb
Tetramethylammoniumbromid . .	rosa	bis	zimtbraun
Tetraäthylammoniumbromid . . .	schwefelfarben	bis	kräftig lilagrau
Tetramethylammoniumjodid . . .	kräftig graugrün		
Tetraäthylammoniumjodid . . .	bläulichgrün wie $FeSO_4$		
Tetrapropylammoniumjodid . . .	dunkel graugrün		
Trimethylaminchlorhydrat . . .	gelblichrosa	bis	tief goldgelb
Dimethylaminchlorhydrat. . . .	gelbgrün		
Hydroxylaminchlorhydrat . . .	gelb		
Hydrazinchlorhydrat	noch kräftig gelb.		

Es wurde beobachtet, daß die Nachfarben desto dunkler auftreten, je tiefer die Temperatur während der Bestrahlung war; bei einigen hier aufgezählten Verbindungen konnten auch bei gewöhnlicher Temperatur die Nachfarben erzielt werden.

Alle diese Verbindungen enthalten Halogene und es war nun die Frage offen, ob das Radikal Ammonium oder die Halogene als Träger der Nachfarbe zu betrachten sind. Es wurden darum einige organische Verbindungen geprüft, die die Halogene, nicht aber das Ammoniumradikal enthalten.

Chloressigsäure	wird	bei	tiefer	Temperatur	hellchlorfarben
Trichloressigsäure	„	„	„	„	blaß grünlichgelb
Bromessigsäure	„	„	„	„	gelb
Bromoform	„	„	„	„	zitronengelb bis chamois
Chloral	„	„	„	„	tief gelb.

Demgegenüber konnte man bei Chloroform keine Nachfarbe beobachten.

Trichloracetamid zeigte stärkere Nachfarbe als Trichloressigsäure.

Daraus sieht man, daß auch halogensubstituierte aliphatische Verbindungen Nachfarbe zeigen, die wahrscheinlich durch Halogene bedingt wird, denn Aldehyd und Essigsäure z. B. erleiden keine Nachfarbe bei Behandlung mit Kathodenstrahlen.

Es ist also wahrscheinlich, daß die Färbung der Ammoniumsalze nicht durch das Radikal Ammonium verursacht wird, sondern auf der Anwesenheit und Wirkung der Halogene beruht. Nimmt man an, daß

bei Alkalihalogeniden Metalle das färbende Prinzip seien, bei Ammoniumsalzen dagegen Halogene (allerdings bei tiefer Temperatur), so scheint es nach E. Goldsteins Meinung, daß es beide Bestandteile seien, die aufgenommen werden; nur daß bei Alkalihalogeniden die färbende Kraft des Metalls, bei Ammoniumsalzen die der Halogene hervortritt, denn das Radikal Ammonium scheint nur schwach zu färben. Demnach erklärt E. Goldstein das Entstehen der Nachfarben so, daß durch die Wirkung der Kathodenstrahlen auf Alkalihalogenide weder das Metall noch das Halogen in Freiheit gesetzt wird, sondern die beiden in der Substanz bleiben, aber in gewissem Maße getrennt. Damit erklärt sich leicht nach E. Goldsteins Meinung die Tatsache, daß die Salze neutral reagieren. Der Erscheinung, daß dasselbe Halogenelement verschiedene Färbungen hervorzurufen imstande ist, erklärt E. Goldstein durch Verschiedenheit des Lösungsmittels. Dann ist aber auffallend, wie die Halogene bei so tiefen Temperaturen imstande sind, eine so merkliche Färbung zu verursachen, denn Chlor ist z. B. bei sehr tiefen Temperaturen fast farblos (Moissan und Dewar[38])). Um dies zu erklären, spricht E. Goldstein die Meinung aus, daß durch die Kathodenstrahlen die Lichtabsorption hauptsächlich der Halogene außerordentlich verstärkt wird, und führt eine ähnliche Erscheinung als Beispiel an, die er beim Schwefel beobachtet hatte. Wird Schwefel im Kathodenrohr durch flüssige Luft abgekühlt, so wird er weiß; sobald er aber mit Kathodenstrahlen behandelt wird, färbt er sich sofort kräftig chamois und zwar dunkler als bei der gewöhnlichen Temperatur. Die Färbung ist auch bei tiefen Temperaturen lichtempfindlich und läßt sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht erhalten. Alle Schwefelmodifikationen verhalten sich gleich. Nach E. Goldsteins Meinung handelt es sich hier um eine Allotropie, die sich durch sehr gesteigertes Lichtabsorptionsvermögen der betreffenden Elemente auszeichnet und auch andere Umwandlungen lassen sich durch Allotropie erklären. Weiter vermutet E. Goldstein folgendes Gesetz. Durch die Einwirkung der Kathodenstrahlen wird die Lichtabsorption der Elemente, aus denen eine Verbindung sich zusammensetzt, in hohem Maße verstärkt. Bei einer Reihe von Elementen, die schon unter gewöhnlichen Verhältnissen farbig sind, werden durch die Verstärkung dann so hohe Werte des selektiven Absorptionsvermögens minimaler Substanzmengen erreicht, daß sie für das Auge wahrnehmbar werden. Man würde sich also hiernach vorstellen, daß an sich *Cl*, *Br* usw. keine Ausnahmestellung einnehmen, sondern daß durch die Bestrahlung auch die Lichtabsorption z. B. von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff ge-

steigert wird, nur ist die natürliche Absorption der letzteren Elemente so gering, daß sie selbst auf ein Multiplum verstärkt, noch keine erkennbare Färbung gibt.

Aus diesem Gesetz folgt, daß die Nachfarben auch bei solchen farblosen Verbindungen erscheinen müssen, welche mindestens ein Element enthalten, dessen Absorptionsvermögen durch Kathodenstrahlen bis zur sichtbaren Färbung gesteigert werden kann, was sich z. B. an H_2SO_4, HCl, HBr, H_3PO_4 usw. bestätigt hat.

Nach der oben gegebenen Erklärung kann Harnstoff keine Nachfarbe liefern, was sich auch experimentell bestätigt hat; dagegen zeigt Schwefelharnstoff eine sehr kräftige, zimtbraune Nachfarbe.

Konzentrierte Schwefelsäure erstarrt bei der Abkühlung zu einer durchsichtigen klaren Masse bei der Temperatur der flüssigen Luft und färbt sich, unterhalb einer gewissen Temperatur mit Kathodenstrahlen behandelt, kräftig bernsteingelb; aber diese Nachfarbe verschwindet schon vor dem Schmelzen der Substanz.

Schwefelsäuremonohydrat besitzt kräftig safrangelbe Nachfarbe.

Salzsäure von der Dichte 1,19 färbt sich lauchgrün. Zerflossene kristallisierte Phosphorsäure wird hyazinthrot und auch hier schwindet die Nachfarbe vor dem Schmelzen.

Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1,49 färbt sich intensiv grün und ist dem Nickelchlorid ähnlich.

Chlorsäure (Dichte 1,2) besitzt chamois Nachfarbe, Phosphorpentachlorid hellgelbe, Hexachloräthan C_2Cl_6 resedagrüne.

In einer früheren Arbeit wies E. Goldstein[35]) nach, daß reine Sulfate und Phosphate bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung der Kathodenstrahlen keine Nachfarbe liefern. Dagegen beobachtete er bei tiefer Temperatur:

bei Ammoniumphosphat eine kräftig rosa Nachfarbe,

bei Natriumphosphat und Magnesiumphosphat rötliche bezw. rosa Nachfarbe,

bei Ammoniumsulfat schwefelgelbe,

bei Hydrazinsulfat dieselbe Nachfarbe.

Die Erzeugung der Nachfarben durch Kathodenstrahlen ist nicht eine lediglich additive Eigenschaft der Atome, so daß man die Art und Intensität der Färbung aus den Elementarkomponenten und ihren relativen Mengen nicht vorhersagen kann.

Bei isomeren Substanzen kann die Nachfarbe sowohl der Intensität, als auch Nuance nach stark verschieden sein. Es wird, abgesehen

von anderen denkbaren Unterschieden, immer darauf ankommen, wie stark und welcher Art das Lösungsvermögen der unveränderten Substanz für die getrennten Elemente bezw. Radikale ist.

Von demselben Forscher ist eine interessante Arbeit[39]) erschienen, in der er ein Verfahren angibt, um reines Ozon mit Hilfe der Kathodenstrahlen zu bekommen. Man arbeitet mit einem Kathodenrohr, welches durch flüssige Luft gekühlt ist. Füllt man dasselbe mit reinem Sauerstoff und läßt die Strahlen einwirken, so verflüssigt sich das gebildete Ozon, wobei man wiederum gasförmigen Sauerstoff in das Kathodenrohr nachströmen lassen kann. Schließlich erhält man deutliche Mengen des tiefblau gefärbten, reinen verflüssigten Ozons. E. Goldstein schreibt diese Wirkung den ultravioletten Strahlen zu.

In einer Arbeit von P. Lenard und V. Klatt[40]) besprechen die Autoren die Vernichtung der Phosphoreszenzfähigkeit der Sulfide der alkalischen Erden durch Druck und bemerken nebenbei, daß diese phosphoreszierenden Körper unter dem Einflusse von lang fortgesetzter Bestrahlung eine meist graue Farbe annehmen. Ob diese Erscheinung mit einer chemischen Aktion der Kathodenstrahlen zusammenhängt oder nicht, sagen sie nicht.

E. Bose[41]) stellte sich zur Aufgabe quantitativ nachzuweisen, ob die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen als rein elektrochemische Wirkung zu betrachten ist, die dem Faradayschen Gesetz gehorcht. Zu diesem Zwecke operierte er mit einer heiß gesättigten KOH-Lösung, die eine Oberfläche von ca. 200 cm^2 hatte in einem Kathodenrohr mit äußeren Elektroden. Die Elektrizitätsmenge wurde mit Hilfe eines Wasserstoffvoltameters unter vermindertem Drucke gemessen; falls sich die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen nach dem Faradayschen Gesetz gerichtet hätte, hätte die im Voltameter gefundene H_2-Menge die gleiche sein müssen, wie die Menge des Wasserstoffs, die bei der Wirkung der Kathodenstrahlen auf die KOH-Lösung erhalten wurde. Es wurde durch die Wirkung der Strahlen auf die KOH-Lösung ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff erhalten, in dem aber Wasserstoff im Überschusse war; seine Menge war 10—30 fach größer, als dem Faradayschen Gesetz entsprochen hätte. E. Bose schließt daraus, daß außer der elektrochemischen Wirkung nach Faradays Gesetz noch eine andere, d. h. die Wirkung der Kathodenstrahlen vorhanden gewesen sein muß.

E. Bose sucht auch eine Erklärung der Wirkung der Strahlen zu geben, und er geht von der Voraussetzung aus, daß die Kathodenstrahlen wirklich chemisch wirken, teilt also E. Wiedemanns und G. C.

Schmidts Ansicht. Wie oben ausführlich gesagt wurde, ist Abegg der Meinung, daß Kathodenstrahlen bloß physikalische Modifikationen erzeugen. E. Bose nimmt eine vermittelnde Stellung ein zwischen beiden Ansichten und spricht sich folgendermaßen aus.

Die nachgewiesenen chemischen Umwandlungen rühren jedenfalls von der von den Strahlen mitgeführten Elektrizitätsmenge her, sind also eine elektrochemische Wirkung der Strahlen. Diejenigen Wirkungen aber, welche nicht in jedem Falle nachgewiesen werden oder durch die Hitzewirkung der Strahlen wieder rückgängig gemacht werden können, wie die Färbungen der Alkalihaloide, sind Dissoziationswirkungen der Strahlen, wobei nach E. Boses Ansicht offen zu lassen ist, ob das frei gewordene Natriumatom als solches vorhanden bleibt wie Elster und Geitel annehmen[15]), oder ob Subchloridbildung eintritt, wie E. Wiedemann und G. C. Schmidt vermuten.[13])

Werden die Alkalichloride mit Kathodenstrahlen behandelt, so entweicht das Chlor, während Bose bei seiner Arbeit mit *KOH* Wasserstoff beobachtete, also das positive Radikal. Er erklärt dies so, daß immer dasjenige Radikal im Überschuß entweicht, welches am leichtesten beweglich ist. Bleiben aber beide Radikale fast vollständig im Innern des Salzes erhalten, so kann der überwiegend größte Teil der Einwirkung durch Erwärmen bis auf eine zur Wiedervereinigung ausreichende Temperatur wieder rückgängig gemacht werden. Da dieser dynamisch-chemische Effekt sehr viel größer ist als der elektrochemische, so kommt es überhaupt zu Zweifeln an einer chemischen Wirkung.

Bose ist der Ansicht, daß man hierdurch die Widersprüche über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen beseitigen wird. Bei langsamen Kathodenstrahlen würden vielleicht dynamisch-chemische Wirkungen noch immer in den Hintergrund treten, und man wird vielleicht rein elektrochemische Wirkungen der Strahlen beobachten können.

Sir W. Crookes[42]) beschreibt eine Beobachtung über die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf einen Diamanten; derselbe färbt sich nämlich dunkel infolge von Graphitbildung. Dieser Graphit ist so beständig, als ob er bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens entstanden wäre. Diese Einwirkung der Kathodenstrahlen vergleicht er experimentell mit der der Radiumstrahlung.

L. Wöhler und H. Kasarnowski[43]) bringen eine größere Studie über das natürlich gefärbte blaue Steinsalz, sowie über die durch Alkalimetalldämpfe gefärbten Alkalihaloide und auf Grund der vergleichenden Experimente sprechen sie die Meinung aus, daß die Erscheinung,

daß die durch Kathodenstrahlen gefärbten Alkalihaloide im Lichte und auch im Vakuum entfärbt werden, durch minimale Spuren Feuchtigkeit verursacht werde.

H. Siedentopf[44]) untersuchte mikroskopisch sowohl das durch metallisches Natrium, als auch das durch Kathodenstrahlen gefärbte Natriumchlorid. Er findet durch direkte mikroskopische Messung, daß die Kathodenstrahlen den Natriumchloridkristall bloß 0,5—1 μ, dagegen die Radiumstrahlen bis mehrere Millimeter tief färben. Die zartgelb gefärbten Kristalle findet er optisch leer, deren Natriumteilchen scheinen also kleiner als einige $\mu\mu$ zu sein. Die erste Nachfarbe (braungelb bei Natriumchlorid) ist also amikroskopisch, sie wird aber durch Erwärmen in die submikroskopische Phase umgewandelt und H. Siedentopf gibt farbige Tabellen, aus denen sichtbar ist, wie die Natriumteilchen verteilt sind. Ihre Größe gibt er zu ca. 0,4 μ an. Die Teilchen sitzen auf unzähligen Kristallplatten, woraus man nach dem Autor schließen darf, daß im Innern des Natriumchloridkristalls eine Anzahl von feinen Kanten und Ecken vorhanden ist. Durch Erwärmen von braun gefärbtem Natriumchlorid bei 200^0 ändert sich die Farbe in ein prächtiges Blau und zeigt zahlreiche submikroskopische rotbraune Teilchen. Wird auf etwa 500^0 erhitzt, so färbt es sich wieder gelb, wobei es stark trüb wird, bei 600^0 bleibt die gelbe Farbe bestehen, aber das Salz wird wieder optisch leer. Diese Farbenänderungen erklärt H. Siedentopf durch Destillation von metallischem Natrium aus dem Kristall. Die Natriumteilchen des natürlich und künstlich gefärbten Chlornatriums erscheinen in rotbrauner Farbe, die beim Erhitzen und Abkühlen häufig grün erscheinen, ohne daß dabei eine Veränderung der freien Teilchenzahl sich beobachten läßt. Diese Färbung ist zum Teil reversibel. Bei spektraler Zerlegung der rotbraunen Farben bemerkt man ein kontinuierliches Spektrum, wobei die Hauptintensität sehr wenig von der D-Linie nach dem roten Ende hin verschoben zu sein scheint. Es ist aber keine scharfe Absorption bei der D-Linie zu beobachten und auch im ultravioletten Teile des Spektrums bis 220 $\mu\mu$ existiert kein Absorptionsband wie bei künstlich als auch bei natürlich gefärbtem Salz. Daß das künstlich gefärbte Natriumchlorid einen Pseudopleochroismus zeigt, dagegen das natürliche nicht, erklärt Siedentopf durch die Tatsache, daß das natürliche Salz nicht so intensiv gefärbt ist wie das künstliche. Auf Grund der Beobachtung der Polarisation kommt H. Siedentopf zum Schlusse, daß die Natriumteilchen in Form von Nadeln oder Blättchen in dem gefärbten Natriumchlorid vorkommen.

Die Gründe, weshalb H. Siedentopf ultramikroskopische, meist nadel- oder blättchenförmige Kristalle des metallischen Natriums in gefärbtem Chlornatrium annimmt, sind folgende.

1. Die Entfärbung der natürlich oder künstlich gefärbten Kristalle geschieht erheblich beschleunigt bei der Siedetemperatur von metallischem Natrium.

2. Die vollkommene Übereinstimmung der an ultramikroskopischen Teilchen beobachteten Färbungen und Farbenveränderungen mit den von R. W. Wood an Häuten aus reinem Natriummetall beobachteten Farben und Farbenumschlägen.

3. Die halbmetallische Absorption der Teilchen, welche sich der metallischen von ultramikroskopischen Gold- und Silberteilchen nähert und welche auf eine größere Differenz im Brechungsexponenten zwischen Teilchen und Natriumchlorid schließen lassen, als bei Annahme von Subchloriden zulässig wäre.

4. Die ultramikroskopischen Strukturen von natürlich und künstlich gefärbtem Natriumchlorid stimmen überein.

5. Steinsalzfärbungen stimmen ultramikroskopisch mit dem Verhalten der flüssigen und festen Lösungen der Kolloidalmetalle überein.

6. Die ultramikroskopischen Teilchen zeigen gleiches Verhalten wie die färbenden Teilchen, welche durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid entstehen.

7. Die Annahme von Subchloriden ist deswegen unwahrscheinlich, weil sehr viele Modifikationen von ihnen anzunehmen wären und außerdem müßten diese Subchloride noch dieselben Farben haben, welche für metallisches Natrium von Wood festgestellt wurde.

8. Bei künstlich additiven Färbungen mit Kalium müßten ebenso viele und optisch mit Natriumsubchlorid gleiche Modifikationen von *NaKCl* angenommen werden, was unwahrscheinlich erscheint.

9. Photoelektrische Erscheinungen, die von Elster und Geitel[15]) beobachtet worden sind, führten ebenfalls zur Annahme von metallischem Natrium.

10. Es zeigen sich übereinstimmende Färbungen von kolloidalem Natrium bez. Kalium im Ligroin (The Svedberg, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 9, 3615—3620) und welche auch deutlich gegen die Subhaloidtheorie von E. Wiedemann und G. C. Schmidt sprechen.

11. Die Gründe, weshalb H. Siedentopf das Vorhandensein von

nadel- oder blättchenförmiger Gestalt der Natriumteilchen annimmt, sind folgende:

a) Anomale, zum Teil von Pleochroismus begleitete Polarisation der ultramikroskopischen Farbenteilchen;

b) weil die Ausscheidung auf ultramikroskopischen Spalten geschieht, welche fast von molekularer Dimension sind.

(Eingegangen 8. Mai 1907.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

W. B. von Czudnochowski, Bemerkungen zur Geschichte unserer Kenntnis von der Ionisierung der Gase, sowie über einen Demonstrationsversuch betr. die Ionisierung der Luft durch glühende Körper. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 145—149, 1907.

A. Campetti, Sulla dispersione dell'elettricità in varii gas a temperatura N. Cim. **13**, 189—202, 1907.

N. Campbell, The effect of change of temperature on spontaneous ionisation. Phil. Mag. **18**, 614—622, 1907.

A. E. Garrett, Electrical conductivity produced by heating salts. Phil. Mag. **18**, 728—747, 1907.

G. Accolla, Contributo allo studio della dispersione elettrica nell'aria. N. Cim. **13**, 435—443, 1907.

R. D. Kleeman, On the ionisation of various gases by α-, β- and γ-rays. Proc. Roy. Soc. **79**, 220—233, 1907.

T. H. Laby, The total ionisation of various gases by the α-rays of uranium. Proc. Roy. Soc. **79**, 206—219, 1907.

F. Horton, On the discharge of negative electricity from hot calcium and from lime. Proc. Roy. Soc. **79**, 96—97, 1907. Phil. Trans. **207**, 149 bis 170, 1907.

W. M. Varley and **F. Unwin,** On the influence of temperature on the photo-electric discharge from platinum. Proc. Edinburgh Soc. **27**, 117 bis 134, 1907.

E. Ladenburg, Über den photoelektrischen Effekt bei hohen Temperaturen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 165—174, 1907.

W. Wilson, Lichtelektrische Entladung und durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen. Ann. d. Phys. **23**, 107—130, 1907.

K. Bergwitz, Versuche über lichtelektrische Ermüdung an Alkalimetallen. Phys. Zeitschr. **8**, 373—378, 1907.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

W. B. von Czudnochowski, Bemerkungen zur Geschichte unserer Kenntnis von der Ionisierung der Gase, sowie über einen Demonstrationsversuch, betr. die Ionisierung der Luft durch glühende Körper. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 145—149, 1907.

J. Franck u. **R. Pohl,** Die Ionenbeweglichkeit in Helium. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 194—199, 1907.

A. Blanc, Action du champ magnétique sur l'air ionisé en mouvement. C. R. **144,** 739—741, 1907.

M. de Broglie, Sur une nouvelle propriété des gaz issus des flammes. C. R. **144,** 1153, 1907.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

K. Przibram, Büschel- und oszillierende Spitzenentladung in Helium, Argon und anderen Gasen. Wien. Ber. **116,** 557—570, 1907.

P. Villard, Sur la lumière positive. C. R. **144,** 749—751, 1907.

P. Villard, Sur la lumière positive et l'expérience de Melde. C. R. **144,** 834—836, 1907.

J. E. Lilienfeld, Über neuartige Erscheinungen in der positiven Lichtsäule der Glimmentladung. Zweite Mitteilung. Positive Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 125—135, 1907.

H. Geiger, Strahlungs-, Temperatur- und Potentialmessungen in Entladungsröhren bei starken Strömen. Ann. d. Phys. **22,** 973—1007, 1907.

W. Crookes, Experiments on the dark space in vacuum tubes. Proc. Roy. Soc. **79,** 98—117, 1907.

F. W. Aston, Experiments on the length of the cathode dark space with varying current densities and pressures in different gases. Proc. Roy. Soc. **79,** 80—95, 1907.

A. A. C. Swinton, Positive streams in „Crookes" tubes. Nature **75,** 583, 1907.

P. Doglio, Sulla durata dell'emissione catodica nei tubi a vuoto. Lincei Rend. **16,** 868—874, 1907.

R. M. Deeley, Electrons and electric discharge. Electrician **59,** 65—66, 1907.

J. Polak, Der Quecksilberlichtbogen und seine technische Verwendung. Elektrot. Zeitschr. **28,** 599—603, 1907.

L. Arons, Eine Amalgamlampe mit reichem Linienspektrum. Ann. d. Phys. **23,** 176—178, 1907.

W. G. Cady, The hissing point of the metallic arc. Phys. Rev. **24,** 381 bis 383, 446, 1907.

A. Grau u. F. Ruß, Über das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in einigen Gasen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 345—348, 1907.

Ch. T. Knipp, The temperature of the mercury arc. Phys. Rev. **24,** 446 bis 447, 1907.

L. Puccianti, Studio elettrico e ottico dell'arco alternativo. N. Cim. **13,** 269 bis 285, 1907.

W. Beckmann, Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4,** 335—349, 1906.

W. Voege, Untersuchungen über die Durchschlagsfestigkeit der Gase in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck. Elektrot. Zeitschr. **28,** 578—581, 1907.

G. W. O. Howe, Elektrische Kraft und Durchschlagsfestigkeit. Elektrot. Zeitschr. **28,** 425, 1907.

G. Benischke, Erwiderung. Elektrot. Zeitschr. **28,** 425, 1907.

R. Nagel, Elektrische Kraft und Durchschlagsfestigkeit. Elektrot. Zeitschr. **28**, 425, 1907.

G. Benischke, Erwiderung. Elektrot. Zeitschr. 28, 425—426, 1907.

K. v. Wesendonk, Über einige Beobachtungen Herrn Palmers, betreffend die Vergrößerung der Schlagweite elektrischer Funken. Phys. Zeitschr. **8**, 395—397, 1907.

G. A. Hemsalech, Sur les oscillations d'ordre supérieur (harmoniques) dans l'étincelle électrique. C. R. **144**, 741—744, 1907.

P. Villard, Sur la décharge électrique dans les gaz. C. R. **144**, 1261—1264, 1907.

A. Battelli e **L. Magri,** La scintilla elettrica nel campo magnetico. N. Cim. **13**, 263—268, 1907.

4. Elektrische Strahlen.

J. J. Thomson, Röntgen, cathode and positive rays. Electrician **58**, 977 bis 979, 1907.

J. Laub, Über sekundäre Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **28**, 285—300, 1907.

Chr. Füchtbauer, Über Sekundärstrahlen. Ann. d. Phys. **28**, 301—307, 1907.

N. Campbell, The β-rays from potassium. Proc. Cambr. Soc. **14**, 211—216, 1907.

Chr. Jensen, Über die Fluoreszenz einiger salizylsaurer Präparate unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 187—194, 1907.

J. A. Mc Clelland and **F. E. Hackett,** The absorption of β radium rays by matter. Trans. Dublin Soc. **9**, 37—50, 1907.

H. W. Schmidt, Einige Versuche mit β-Strahlen von Radium E. Phys. Zeitschr. **8**, 361—373, 1907.

R. D. Kleeman, On the ionisation of various gases by α-, β- and γ-rays. Proc. Roy. Soc. **79**, 220—233, 1907.

T. H. Laby, The total ionisation of various gases by the α-rays of uranium. Proc. Roy. Soc. **79**, 206—219, 1907.

P. Doglio, Sulla durata dell'emissione catodica nei tubi a vuoto. Lincei Rend. **16**, 868—874, 1907.

C. C. Perry, On the current carried by canal rays in a discharge tube. Phys. Rev. **24**, 447—448, 1907.

V. F. Heß, Über das Uran-X und die Absorption seiner α-Strahlung. Wien. Ber. **116**, 109—128, 1907.

N. R. Campbell, The mass of the α-particle. Nat. **76**, 151, 174, 1907.

J. E. Lilienfeld, Über neuartige Erscheinungen in der positiven Lichtsäule der Glimmentladung. Zweite Mitteilung. Positive Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 125—135, 1907.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim.** Anodenstrahlen. (Dritte Mitteilung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 200—204, 1907.

J. J. Thomson, On rays of positive electricity. Phil. Mag. **13**, 561—575, 1907.

J. Stark, On the radiation of canal rays in hydrogen. Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 170—194, 1907.

F. Paschen, Über den Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **23**, 247—260, 1907.

F. Paschen, Über den Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **23**, 261—266, 1907.

5. Die Ionen in Metallen.

H. A. Lorentz, Über positive und negative Elektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. 4, 125—131, 1907.

J. Königsberger, Über das Verhältnis der Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung. Phys. Zeitschr. **8**, 237—239, 1907.

J. Königsberger, Stand der Forschung über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und ihre Beziehung zur Elektronentheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 158—194, 1907.

R. Schenck, Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und die Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8**, 239—244, 1907.

W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 58—88, 1907.

G. Niccolai, Sulla resistenza elettrica dei metalli fra temperature molto alte e molto basse. Lincei Rend. **16**, 757—766, 1907.

G. Niccolai, Ulteriori ricerche sulla resistenza specifica di alcuni metalli puri a temperature molto alte e molto basse. Lincei Rend. **16**, 906 bis 909, 1907.

F. M. Jaeger, On the influence which irradiation exerts on the electrical conductivity of antimonite from Japan. Proc. Amsterdam **9**, 809—814, 1907.

J. A. Donaldson and **R. Wilson,** Note on the change produced in the conductivity and density of lead wires by permanent stretching. Proc. Roy. Edinburgh Soc. **27**, 16—20, 1907.

W. E. Williams, On the influence of stress on the electrical conductivity of metals. Phil. Mag. **13**, 635—643, 1907.

E. H. Hall, L. L. Campbell, S. B. Serviss and **E. P. Churchill,** On the Thomson effect and the temperature coefficient of thermal conductivity in soft iron between 115° and 204°. Proc. Amer. Acad. **42**, 595—626, 1907.

M. von Pirani, Notiz über den spezifischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten des Tantals. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 344—345, 1907.

P. Czermak, Der Peltier-Effekt Eisen-Konstantan zwischen 0 und 560° C. Wien. Ber. **116**, 657—668, 1907.

W. P. White, Die Konstanz der Thermoelemente. Phys. Zeitschr. **8**, 325 bis 338, 1907.

C. Schoute, Sur le phénomène de Thomson dans le mercure. Arch. Néerl. **12**, 175—190, 1907.

A. Pochettino e **G. C. Trabacchi,** Ulteriori ricerche sul comportamento elettrico del selenio. N. Cim. **13**, 286—314, 1907.

H. Zahn, Über adiabatischen und isothermen Hall-Effekt in Wismut. Ann. d. Phys. **23**, 131—147, 1907.

E. P. Adams, The effect of a transverse magnetic field on metallic resistance. Phys. Rev. **24**, 428—435, 1907.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. VIII. Teil: Lichtbrechungsvermögen und elektrolytische Dissoziation. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 385—415, 1907.

M. Prud'homme, Relations entre la conductibilité moléculaire des électrolytes et la dilution. Bull. soc. chim. **1**, 562—569, 1907.

R. Lorenz u. **H. T. Kalmus,** Das Leitvermögen einiger geschmolzener Salze und über die Methode der Bestimmung derselben. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 17—30, 1907.

K. Arndt, Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. Chem. Ber. **40**, 2937—2940, 1907.

O. Weigel, Beiträge zur Kenntnis fester unipolarer Leiter. Diss. Göttingen, 1907, 72 S.

M. Huybrechts, Sur la vitesse des ions des électrolytes: sulfate de magnésium et acide sulfurique en solutions aqueuses diluées. Ann. chim. phys. **11**, 68—101, 1907.

F. Kohlrausch, Über Ionenbeweglichkeiten im Wasser. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333—344, 1907.

W. K. Röntgen, Über die Leitung der Elektrizität in Kalkspat und über den Einfluß der X-Strahlen darauf. Münch. Ber. 1907, 113—114.

M. Reinganum, Beitrag zu einer elektrolytischen Selenzelle. Phys. Zeitschr. **8**, 293—296, 1907.

G. Berndt, Über den Einfluß des Magnetfeldes auf den Widerstand von Elektrolyten. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 240—242, 1907.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

J. Guyot, Sur la théorie de Nernst et les chaînes liquides à extrémités identiques. C. R. **144**, 832—834, 1035—1037, 1907.

P. Henderson, Zur Thermodynamik der Flüssigkeitsketten. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 118—127, 1907.

J. E. Trevor, Electromotive forces of concentration cells. Journ. phys. chem. **11**, 283—291, 1907.

W. Palmaer, Über das absolute Potential der Kalomelelektrode. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 129—191, 1907.

A. Eucken, Über den stationären Zustand zwischen polarisierten Wasserstoffelektroden. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 72—117, 1907.

F. Haber u. **W. Maitland,** Notiz über die Potentiale des Eisens und die Passivität des Metalls. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 309—310, 1907.

G. Schulze, Über das Verhalten von Tantalelektroden. Ann. d. Phys. **23**, 226—246, 1907.

A. Berthier, La pile à gaz et la pile au charbon. Éclair. él. **51**, 397—404, 1907.

A. Thiel u. **A. Windelschmidt,** Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 309—310. 1907.

H. T. Barnes and **G. H. Cole,** Galvanic aluminium-magnesium cell. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **10,** 55—59, 1906.

A. Ruban, Zur Theorie des Stromrichters aus Aluminium. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **39,** 116—122, 1907.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

C. W. Oseen, Zur Theorie der unstetigen Bewegungen eines Elektrons. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **3,** Nr. 14, 27 S., 1907.

F. Lindemann, Über die Bewegung der Elektronen. Münch. Ber. 1907, 1—2.

L. de la Rive, Théorie des électrons. Evaluation de la force par l'impulsion et introduction du facteur de Doppler. Arch. sc. phys. et nat. **28,** 433 bis 457, 1907.

F. Pockels, Über die elektromagnetische Masse des Elektrons. (Bemerkungen zu der Mitteilung des Herrn A. Righi). Phys. Zeitschr. **8,** 393 bis 395, 1907.

P. Ehrenfest, Die Translation deformierbarer Elektronen und der Flächensatz. Ann. d. Phys. **23,** 204—205, 1907.

A. Einstein, Bemerkungen zu der Notiz von Herrn Paul Ehrenfest: „Die Translation deformierbarer Elektronen und der Flächensatz". Ann. d. Phys. **23,** 206—208, 1907.

A. Einstein, Über die Möglichkeit einer neuen Prüfung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **23,** 197—198, 1907.

A. W. Conway, Electromagnetic mass. Trans. Dublin Soc. **9,** 51—58, 1907.

M. Wolfke, L'électron considéré comme un centre des pressions dans l'éther. Éclair. él. **51,** 73—82, 1907.

G. A. Schott, Über ein neues Experimentalproblem der Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8,** 292—293, 1907.

G. A. Schott, On the radiation from moving systems of electrons, and on the spectrum of canal rays. Phil. Mag. **13,** 657—687, 1907.

A. H. Bucherer, The action of uniform electric and magnetic fields on moving electrons. Phil. Mag. **13,** 721, 1907.

O. Lodge, Note on the aether and on the hypothetical magnetic flow. Phil. Mag. **13,** 727, 1907.

O. Lodge, The structure of the aether. Nat. **76,** 126, 1907.

C. V. Burton, Notes on aether and electrons. Phil. Mag. **13,** 693—708, 1907.

C. V. Burton, The structure of the aether. Nat. **76,** 150—151, 1907.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

G. Sagnac, Sur la théorie des diélectriques et la formule de Clausius. Journ. de phys. **6,** 273—277, 1907.

G. Sagnac, Sur une interprétation diélectrique de la formule de Fresnel $\frac{n^2-1}{n^2}$. Journ. de phys. **6,** 277—279, 1907.

B. Monasch, Über den Energieverlust im Dielektrikum in wechselnden elektrischen Feldern. Ann. d. Phys. **22,** 905—942, 1907.

P. Humann, Über den Energieverbrauch im Dielektrikum bei hohen Wechselspannungen. Diss. Bonn 1906, 98 S.

O. U. Vonwiller and **W. H. Mason,** On the specific inductive capacity of a sample of highly purified selenion. Proc. Roy. Soc. **79**, 175—181, 1907.

F. Beaulard, Sur la constante diélectrique de la glace et de l'eau au voisinage de 0°. C. R. **144**, 904—906, 1907,

R. Gans, Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Theorie des Ferromagnetismus". Ann. d. Phys. **23**, 399—400, 1907.

R. Gans, Kritische Betrachtungen und Erwägungen zur Theorie des Ferromagnetismus. Elektrot. Zeitschr. **28**, 527—531, 1907.

Ch. Maurain, Sur l'action de la torsion sur l'aimantation. Journ. de phys. **6**, 380—388, 1907.

B. V. Hill, On the magnetic behavior of certain nickel alloys. Phys. Rev. **24**, 321—336, 1907.

S. W. J. Smith, The thermomagnetic analysis of meteoric and artificial nickel-iron alloys. Proc. Roy. Soc. **79**, 132—133, 1907.

E. Take, Magnetische und dilatometrische Untersuchung der Umwandlungen Heuslerscher ferromagnetisierbarer Manganlegierungen. Naturw. Rundschau **22**, 209—211, 221—223, 1907.

A. D. Ross, Heuslers magnetic alloy. Proc. Edinburgh Soc. **27**, 88—92, 1907.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

K. von Mosengeil, Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraume. (Gekürzter und mit einer Korrektur von M. Planck versehener Abdruck der Berliner Dissertation.) Ann. d. Phys. **22**, 867—904, 1907.

M. Laue, Die Entropie von partiell kohärenten Strahlenbündeln. Ann. d. Phys. **23**, 1—43, 1907.

W. Meißner, Zur Theorie des Strahlungsdruckes. Diss. Berlin 1907, 75 S.

E. B. Wilson, The revolution of a dark particle about a luminous center. Ann. for. Math. **8**, 135—148, 1907.

B. Galitzin u. **J. Wilip,** Experimentelle Prüfung des Dopplerschen Prinzips für Lichtstrahlen. Bull. de Pétersbourg 1907, 213—223.

W. Voege, Über die Licht- und Wärmeenergie von Glühlampen. (Bemerkungen hierzu.) Phys. Zeitschr. **8**, 306—307, 1907.

J. Swinburne, Radiation from gas-mantles. Rep. Brit. Ass. York 1906, 503 bis 504.

R. W. Wood, A hydraulic analogy of radiating bodies for illustrating the luminosity of the Welsbach mantle. Phys. Rev. **24**, 436—440, 1907.

W. H. Julius, Wave-lengths of formerly observed emission and absorption bands in the infra-red spektrum. Proc. Amsterdam **9**, 706—713, 1907.

F. Reitzenstein u. **W. Schwerdt,** Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen. Zeitschr. f. prakt. Chem. **75**, 369—415, 1907.

W. W. Coblentz, Selektive Reflektion und Molekulargewicht von Mineralien. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 132—136, 1907.

P. Gaubert, Sur la coloration artificielle des minéraux. C. R. **144**, 761 bis 763, 1907.

J. Becquerel, Sur les changements des bandes d'absorption des cristaux et la loi de variation de l'amortissement du mouvement des électrons absorbants à diverses temperatures. C. R. **144**, 1032—1035, 1907.

D. van Gulik, Über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls. Ann. d. Phys. **23**, 277—284, 1907.

W. N. Hartley and **E. P. Hedley,** The absorption spectra of phthalic, isophthalic and terephthalic acids, phthalic anhydride, and phthalimide. Journ. Chem. Soc. **91**, 314—319, 1907.

W. N. Hartley and **E. P. Hedley,** The absorption spectra of benzoic acid, the benzoates, and benzamide. Journ. Chem. Soc. **91**, 319—323, 1907.

P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. VIII. Teil: Lichtbrechungsvermögen und elektrolytische Dissoziation. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 385—415, 1907.

Th. St. Patterson and **J. Kaye,** Studies in optical superposition. Part III. Journ. Chem. Soc. **91**, 705—711, 1907.

Th. St. Patterson and **A. Mc Millan,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. Part IX. A new general method for studying intramolecular change. Journ. Chem. Soc. **91**, 504 bis 519, 1907.

A. W. Stewart, The relation between absorption spectra and optical rotatory power. Part I. The effect of unsaturation and stereoisomerism. Journ. Chem. Soc. **91**, 199—209, 1907.

P. Walden, Das Drehungsvermögen in Lösungen. Chem. Ber. **40**, 2463 bis 2481, 1907.

F. Bates and **J. C. Blake,** The influence of basic lead acetate on the optical rotation of sucrose in water solution. Bull. Bureau of Standards **3**, 105—113, 1907.

F. L. Shinn, On the optical rotatory power of salts in dilute solutions. Journ. phys. chem. **11**, 201—224, 1907.

A. Cotton et **H. Mouton,** Sur les propriétés magneto-optiques des colloides et des liqueurs hétérogènes. Ann. chim. phys. **11**, 145—203, 1907.

W. D. Harris, Rotation and elliptic polarization produced by iron films in a magnetic field. Phys. Rev. **24**, 337—348, 1907.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. Stark, Latente Fluoreszenz und optische Sensibilisation. Phys. Zeitschr. **8**, 248—250, 1907.

J. Stark u. **R. Meyer,** Beobachtungen über die Fluoreszenz von Benzolderivaten. Phys. Zeitschr. **8**, 250—255, 1907.

F. G. Wick, A spectro-photometric study of the absorbing power and the fluorescence of resorufin. Phys. Rev. **24**, 356—378, 1907.

A. Homer, A new coloured fluorescent hydrocarbon. Proc. Cambr. Soc. **14**, 194—195, 1907.

H. Kauffmann, Die Fluoreszenz- und Auxochromtheorie. Erwiderung an Herrn Prof. Hantzsch. Chem. Ber. **40**, 2338—2340, 1907.

H. Kauffmann, Teilbarkeit der Valenz. Chem. Ber. **40**, 2341—2352, 1907.

F. G. Wick, Fluorescence absorption in resorufin. Phys. Rev. **24**, 407 bis 420, 1907.

Chr. Jensen, Über die Fluoreszenz einiger salizylsaurer Präparate unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 187—194, 1907.

M. Trautz, Bericht über die Lumineszenz bei chemischen Vorgängen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 136—158, 1907.

J. de Kowalski, Some applications of the theory of electrons to the theory of phosphorescence. Phil. Mag. **13**, 622—626, 1907.

A. Karl, Sur la triboluminescence de substances contenant du zinc. C. R. **144**, 841—843, 1907.

J. de Kowalski et **C. Garnier,** Sur la phosphorescence de terres rares. C. R. **144**, 836—839, 1907.

L. Bruninghaus, La phosphorescence des composés calciques manganésifères. Détermination de l'optimum. C. R. **144**, 839—841, 1907.

L. Bruninghaus, Sur la phosphorescence des composés calciques manganésifères. Influence de la constitution et de la masse des molécules sur les longueurs d'onde des radiations émises. C. R. **144**, 1040—1042, 1907.

B. J. Whiteside, The rate of decay of phosphorescence of Balmains paint. Rep. Brit. Ass. York 1906, 504.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

G. A. Schott, Über ein neues Experimentalproblem der Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8**, 292—293, 1907.

A. W. Conway, On series in spectra. Proc. Dublin Soc. **11**, 181—184, 1907.

A. Einstein, Über die Möglichkeit einer neuen Prüfung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **23**, 197—198, 1907.

J. Stark, On the radiation of canal rays in hydrogen. Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 170—194, 1907.

J. Stark, Bedingungen für die photographische Beobachtung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 397—402, 1907.

J. Stark, Remarks on Hulls observations of the Doppler effect in canal rays. Astrophys. Journ. **25**, 230—234, 1907.

G. F. Hull, Doppler effect and polarization in canal rays. Astrophys. Journ. **25**, 234—235, 1907.

F. Paschen, Über den Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **23**, 247—260, 1907.

F. Paschen, Über den Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **23**, 261—266, 1907.

G. A. Schott, On the radiation from moving systems of electrons, and on the spectrum of canal rays. Phil. Mag. **13**, 657—687, 1907.

P. Weiss et **A. Cotton,** Mesure du phénomène de Zeeman pour les trois raies bleues du zinc. Journ. de phys. **6**, 429—445, 1907.

C. Runge, Über die Zerlegung von Spektrallinien im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **8**, 232—237, 1907.

R. W. Wood, Anomalous dispersion and ionisation. Nat. **75**, 583, 1907.

C. Fredenhagen, Über die Emissionsursache der Bunsenflammenspektren. (Entgegnung auf eine Kritik des Herrn E. Baur.) Phys. Zeitschr. **8**, 404—407, 1907. Chem. Ber. **40**, 2858—2861, 1907.

C. Fredenhagen, Über reine Temperaturstrahlung und die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes. (Zugleich eine Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn M. Reinganum zu meiner Arbeit über die Temperaturstrahlung des Joddampfes.) Phys. Zeitschr. **8**, 407—415, 1907.

W. N. Hartley, On the thermochemistry of flame spectra at high temperatures. Proc. Roy. Soc. **79**, 242—261, 1907.

F. Exner u. E. Haschek, Über die Verschiebung der Spektrallinien. Wien. Ber. **116**, 323—341, 1907.

A. de Gramont, Sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux dans les spectres de dissociation. C. R. **144**, 1101—1104, 1907.

R. Küch u. T. Retschinsky, Untersuchungen über selektive Absorption im Quecksilberlichtbogen. Ann. d. Phys. **22**, 852—866, 1907.

L. Puccianti, Studio elettrico e ottico dell'arco alternativo. N. Cim. **13**, 269—285, 1907.

W. Beckmann, Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 335—349, 1907.

B. Galitzin, Über die Struktur einiger Linien im Spektrum des Quecksilberdampfes. Bull. de Pétersbourg 1907, 159—163.

T. S. Elston, The fluorescent and absorption spectra of anthracene and phenanthrene vapors. Astrophys. Journ. **25**, 155—169, 1907.

E. Merritt, Note on the fluorescence of sodium vapor. Phys. Rev. **24**, 379 bis 381, 1907.

W. G. Duffield, Photographs of the arc spectrum of iron under high pressures. Rep. Brit. Ass. York 1906, 481.

L. Arons, Eine Amalgamlampe mit reichem Linienspektrum. Ann. d. Phys. **23**, 176—178, 1907.

M. Cantone, Sullo spettro di emissione dei gas rarefatti trovantisi alla temperatura dell'aria liquida. Lincei Rend. **16**, 901—905, 1907.

H. Buisson et Ch. Fabry, Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissement d'un système de repères spectroscopique. C. R. **144**, 1155—1157, 1907.

E. v. Bahr, Die Absorption der Strahlen von Wärmequellen verschiedener Temperatur durch Ozon. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **3**, Nr. 15, 10 S., 1907.

P. Geuter, Über die beim Phosphor auftretenden Emissionsspektren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 1—23, 33—61, 1907.

R. Derichsweiler, Die Bandenspektren der Kupferhaloide. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 401—417, 1906.

O. Ch. Morgan, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Diss. Bonn 1906.

C. Cuthbertson and E. P. Metcalf, On the refractive indices of gaseous potassium, zinc, cadmium, mercury, arsenic, selenium and tellurium. Proc. Roy. Soc. **79**, 202—203, 1907.

13. Röntgenstrahlen.

J. J. Thomson, Röntgen, cathode and positive rays. Electrician **58**, 977 bis 979, 1016—1018, 1907.

J. D. van der Waals jr., Zur Frage der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. II. Ann. d. Phys. **23**, 395—396, 1907.

C. H. Wind, A hypothesis relating to the origin of Röntgen-rays. Proc. Amsterdam **9**, 714—718, 1907.

W. K. Röntgen, Über die Leitung der Elektrizität in Kalkspat und über den Einfluß der X-Strahlen darauf. Münch. Ber. 1907, 113—114.

Blythwood and **W. A. Scoble,** Röntgen-rays intensity measurements. Journ. Röntgen Soc. **3**, 53—62, 1907.

G. Berlemont, Sur un nouveau procédé de réglage des tubes à rayons X. C. R. **144**, 795—796, 1907.

L. T. More, The fatigue of metals subjected to Röntgen radiation. Phil. Mag. **13**, 708—721, 1907.

J. M. Adams, The transmission of Röntgen rays through metallic sheets. Proc. Amer. Acad. **42**, 669—697, 1907. Sill. Journ. **23**, 375—378, 1907.

J. M. Adams, Note on a spectrum of the Röntgen rays from a focus tube, and the relatively selective absorption of Röntgen rays in certain metals. Phil. Mag. **13**, 576—578, 1907.

Chr. Jensen, Über die Fluoreszenz einiger salizylsaurer Präparate unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 187—194, 1907.

W. Branco, Die Anwendung der Röntgenstrahlen in der Paläontologie. Phys. Abh. d. Berl. Akad. 1906, II, 55 S.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. Pellat, Sur la constitution de l'atome et la loi de Coulomb. C. R. **144**, 744—746, 1907.

Th. Tommasina, Quelques observations à propos de la note de M. H. Pellat sur la constitution de l'atome. C. R. **144**, 746—747, 1907.

H. Pellat, Détermination directe de la valeur absolue de la charge électrique d'un ion électrolytique monovalent. Diamètre d'un atome. C. R. **144**, 902—904, 1907.

H. Pellat, Des atomes plurivalents. C. R. **144**, 969—971, 1907.

Th. W. Richards, Über die Bedeutung der chemischen Konstanten. Chem. Ztg. **31**, 459—461, 1907.

Th. W. Richards, Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte. Chem. Ber. **40**, 2767—2779, 1907.

F. Swarts, Sur une nouvelle base de poids atomiques. Bull. de Belg. 1907, 212—216.

J. Scheiner, Das periodische System der Elemente und seine Beziehungen zu den Spektren. Himmel u. Erde **19**, 385—404, 1907.

A. van den Broek, Das α-Teilchen und das periodische System der Elemente. Ann. d. Phys. **23**, 199—203, 1907.

G. Le Bas, A relation between the volumes of the atoms of certain organic compounds at the melting point and their valencies. Interpretation by means of Barlow-Pope theory. Journ. Chem. Soc. **91**, 112—115, 1907.

G. Le Bas, Eine Beziehung zwischen den Atomvolumen gewisser Verbindungen beim Schmelzpunkte und deren Wertigkeiten. Proc. Chem. Soc. **22**, 322, 1907.

A. Wigand, Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente. Naturw. Rundschau **22**, 301 bis 302, 1907.

W. Barlow u. **W. J. Pope,** Bemerkungen über die Theorie der Valenz. Proc. Chem. Soc. **23**, 15—16, 1907.

H. Kauffmann, Teilbarkeit der Valenz. Chem. Ber. **40**, 2341—2352, 1907.

D. L. Chapman, Eine Schwierigkeit in der Valenztheorie von W. Barlow und W. J. Pope. Proc. Chem. Soc. **22**, 320, 1907.

St. Meyer, Bemerkungen zum periodischen System der Elemente und Versuch zur Einordnung der Radioelemente in dasselbe. Vierteljahrsber. Wien. Ver. z. Förd. d. Unterr. **12**, 8—20, 1907.

F. Reitzenstein u. **W. Schwerdt,** Über Beziehungen zwischen Konstitution, Farbe und Absorptionsspektrum bei Triphenylmethanfarbstoffen. Zeitschr. f. prakt. Chem. **75**, 369—415, 1907.

B. Goßner, Das spez. Gewicht bei isomorphen Reihen. Chem. Ber. **40**, 2373—2376, 1907.

G. Tammann, Über den Isomorphismus der Elemente. Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 446—456, 1907.

C. E. Stromeyer, The grouping of the chemical elements. Mem. Manchester Soc. **51**, No. VI, 5 S., 1907.

A. W. Stewart, The relation between absorption spectra and optical rotatory power. Part I. The effect of unsaturation and stereoisomerism. Journ. Chem. Soc. **91**, 199—209, 1907.

P. Rohland, Über die Ionen- und chromophore Indikatorentheorie. Chem. Ber. **40**, 2172—2174, 1907.

R. Nasini, Azioni ottiche di gruppi atomici non saturi in immediata vizinanza. Linc. Rend. **16**, 810—817, 1907.

M. Woernle, Studien über die Verbindungen und das Atomgewicht des Palladiums. Erlanger Ber. **38**, 278—306, 1907.

G. D. Hinrichs, Sur le poids atomique absolu du brome. C. R. **144**, 973 bis 975, 1907.

Th. W. Richards u. **E. Mueller,** Revision des Atomgewichtes von Kalium. II. Die Analyse von Kaliumbromid. Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 423 bis 445, 1907.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. D. Law, Electrolytic reduction. Part III. Journ. Chem. Soc. **91**, 748 bis 760, 1907.

A. Fischer, Notiz zur elektrolytischen Nickelfällung aus Ammoniumoxalatlösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 361—362, 1907.

H. J. S. Sand, The rapid electroanalytical deposition and separation of

metals. Part I. The metals of the silver and copper groups and zinc. Journ. Chem. Soc. **91**, 373—410, 1907.

O. Faust, Über die chemischen Vorgänge an der Eisenelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 161—165, 1907.

E. Müller u. **H. Schellhaas,** Die Rolle der Caroschen Säure bei der elektrolytischen Bildung der Überschwefelsäure und ihrer Salze. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 257—280, 1907.

O. Mumm, Über die Einwirkung von Sauerstoff auf wässerige Lösungen und über die Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserzersetzung und in der Knallgaskette. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 459—491, 1907.

O. Mumm, Die Kathode einer Zersetzungszelle als Autoxydator bei Autoxydationsvorgängen. Versuche mit Natriumarsenit. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 492—496, 1907.

O. Mumm, Die Anode einer elektrolytischen Zersetzungszelle als Acceptor bei Autoxydationsvorgängen. Versuche mit Oxalsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 497—506, 1907.

H. J. S. Sand, Notiz zur Bestimmung des Antimons durch Elektroanalyse seiner Sulfosalzlösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 326—327, 1907.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

E. Warburg und **G. Leithäuser,** Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft. Ann. d. Phys. **23**, 209—225, 1907.

M. Le Blanc, Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme. Auszug aus der Dissertation von W. Nüranen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 297—305, 1907.

Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der elektrischen Ozonerzeugung. Elektrochem. Zeitschr. **14**, 50—54, 1907.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Trautz, Über photochemische Verzögerung und Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 351—359, 1906.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. (XI. Mitteilung.) Chem. Ber. **40**, 2415—2424, 1907.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Lincei Rend. **16**, 835—843, 1907.

D. L. Chapman, S. Chadwick and **J. E. Ramsbottom,** The chemical changes induced in gases submitted to the action of ultraviolet light. Journ. Chem. Soc. **91**, 942—952, 1907.

P. Villard, Sur les actions chimiques de la lumière. Journ. de phys. **6**, 369—379, 445—456, 1907.

S. E. Sheppard and **C. E. K. Mees,** Action of substances on the latent image. Photographic Journ. **47**, 65—95, 1907.

E. Coustet, Photographie des couleurs. État actuel de la méthode interférentielle. Rev. scient. **7**, 689—692, 1907.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. Greinacher, Radium (Radioaktivität, Ionen, Elektronen). Leipzig, Veit & Co. 1907, 60 S.

P. Gruner, Aperçu général de la théorie de la désaggregation radioactive de la matière. Troisième partie. Arch. sc. phys. et nat. **23**, 329—355, 1907.

G. A. Blanc, Radioattività, con una prefazione del prof. A. Sella, ed un'appendice del dott. G. D'Ormea sulle azioni fisiologiche dei raggi Becquerel. Milano, U. Hoepli, 1907, 266 S.

St. Meyer, Bemerkungen zum periodischen System der Elemente und Versuch der Einordnung der Radioelemente in dasselbe. Vierteljahrsber. Wien. Ver. z. Förd. d. Unterr. **12**, 8—20, 1907.

A. van den Broek, Das α-Teilchen und das periodische System der Elemente. Ann. d. Phys. **23**, 199—203, 1907.

J. Joly, Radium and geology. Nat. **76**, 8, 55, 102, 1907.

O. Fischer, Radium and geology. Nat. **76**, 31, 78, 1907.

R. J. Strutt, Discussion on radioactivity and the internal structure of the earth. Opening remarks. Rep. Brit. Ass. York 1906, 491—492.

19. Wärme und Strahlung aus aktiven Stoffen.

V. F. Heß, Über das Uran X und die Absorption seiner α-Strahlung. Wien. Ber. **116**, 109—128, 1907.

N. R. Campbell, The mass of the α particle. Nat. **76**, 151, 174, 1907.

N. R. Campbell, The β rays from potassium. Proc. Cambr. Soc. **14**, 211 bis 216, 1907.

H. W. Schmidt, Einige Versuche mit β-Strahlen von Radium E. Phys. Zeitschr. **8**, 361—373, 1907.

J. A. Clelland and **F. E. Hackett,** The absorption of β radium rays by matter. Trans. Dublin Soc. **9**, 37—50, 1907.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften aktiver Stoffe.

H. W. Schmidt, Bericht über die Anfangsglieder der Radiumzerfallsreihe. (Radium, Emanation, Radium A, B und C.) Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 195—217, 1907.

V. F. Heß, Über das Uran X und die Absorption seiner α-Strahlung. Wien. Ber. **116**, 109—128, 1907.

E. Rutherford, The origin of radium. Nat. **76**, 126, 1907.

F. Soddy, The origin of radium. Nat. **76**, 150, 1907.

W. Makower, On the effect of high temperatures on radium emanation and its products. Proc. Roy. Soc. **79**, 206—219, 1907.

St. Meyer und **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. (VIII. Mitteilung.) Über ein radioaktives Produkt aus dem Aktinium. Wien. Ber. **116**, 315—322, 1907.

K. A. Hofmann u. **V. Wölfl,** Das radioaktive Blei und die Grignardsche Reaktion als analytisches Hilfsmittel. Chem. Ber. **40,** 2425—2430, 1907.

J. Elster und **H. Geitel,** Über die Radioaktivität des Bleis. (Zweite Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **8,** 273—277, 1907.

O. Hahn, Ein neues Zwischenprodukt im Thorium. Phys. Zeitschr. **8,** 277 bis 281, 1906.

G. A. Blanc, Die Zerfallskonstante des Radiothoriums. Phys. Zeitschr. **8,** 321—324, 1907.

21. Radioaktive Umwandlung.

H. Greinacher u. **M. Kernbaum,** Über das gasförmige Umwandlungsprodukt des Poloniums. Phys. Zeitschr. **8,** 339—344, 1907.

G. A. Blanc, Die Zerfallskonstante des Radiothoriums. Phys. Zeitschr. **8,** 321—324, 1907.

E. Rutherford, The origin of radium. Nat. **76,** 126, 1907.

F. Soddy, The origin of radium. Nat. **76,** 150, 1907.

22. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

R. D. Kleeman, On the ionisation of various gases by α-, β- and γ-rays. Proc. Roy. Soc. **79,** 220—223, 1907.

T. H. Laby, The total ionisation of various gases by the α-rays of uranium. Proc. Roy. Soc. **79,** 206—219, 1907.

W. Ramsay, The chemical action of the radium emanation. Part I. Action on distilled water. Journ. Chem. Soc. **91,** 931—942, 1907.

W. P. Jorissen et **W. E. Ringer,** Actions chimiques des rayons du radium. Arch. Neerl. **12,** 157—174, 1907.

A. W. Porter, Decomposition of radium bromide. Nat. **76,** 151, 1907.

A. C. G. Egerton, Decomposition of radium bromide. Nat. **76,** 174, 1907

Chr. Jensen, Über die Fluoreszenz einiger salizylsaurer Präparate unter der Einwirkung von β- und γ-Strahlen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5,** 187-194, 1907.

W. S. Lazarus-Barlow, Retardation of electroscopic leak by means of recognised radioactive substances. Nat. **75,** 559—560, 1907.

23. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

J. Elster u. **H. Geitel,** Über die Radioaktivität des Bleis. (Zweite Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **8,** 273—277, 1907.

G. Magri, Sulla radioattività dei fanghi termali depositati negli stabilimenti dei bagni di Lucca (Toscana). N. Cim. **13,** 450—457, 1907.

G. Accolla, Sulla radioattività di alcune roccie e terre. N. Cim. **13,** 444 bis 449, 1907.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

4. Band. Jahr 1907. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Betrachtungen über eine moderne Theorie der Materie.[1]

Von **Henri Becquerel.**

Die Physiker und die Chemiker beschäftigen sich gegenwärtig viel mit einer neuen Theorie über die Materie. Unerwartete Tatsachen und kühne Anschauungen haben gewisse allgemein angenommene Vorstellungen über die Konstitution der Körper erschüttert. Der Wissenschaft von gestern ist die Wissenschaft von heute gegenübergestellt worden.

Es schien mir interessant zu untersuchen, ob eine solche Gegenüberstellung nicht vielmehr eine scheinbare als eine tatsächliche sei, und die moderne experimentelle Theorie mit den Theorien zu vergleichen, welche im Laufe der Jahrhunderte aus der nach und nach immer exakter gewordenen Beobachtung der Naturerscheinungen entstanden sind.

I.

Wie Ihnen bekannt ist, faßt man heutzutage die Materie auf als zusammengesetzt aus unsichtbaren Elementarteilen, den Atomen. Die Zusammenlagerungen der Atome hat man Moleküle genannt. Die Einheit der Gravitationskonstante und die Beziehungen, welche die Chemiker zwischen den Atomen der verschiedenen Körper aufgefunden haben, führen zu der Auffassung, daß wir es mit der ungleichmäßigen Verdichtung einer einheitlichen und universellen Materie zu tun haben.

Man denkt sich weiterhin die Moleküle begabt mit einer fortwährenden lebhaften Bewegung; diese Bewegung führt nun zu Zu-

1) Vortrag, gehalten in der öffentlichen Jahressitzung der fünf Akademien (Institut de France) am 25. Oktober 1907.

sammenstößen, welche um so häufiger sind, je höher die Temperatur ist. Wendet man auf diese Vorstellung die Prinzipien der Mechanik an, so kann man sich von den wesentlichen Eigenschaften der Gase Rechenschaft geben.

Ein Versuch aus der Elektrizität führt uns viel weiter. Wenn man den Gasinhalt von Glasballons so weit verdünnt, daß kaum einige Spuren übrig bleiben, und dann in diesen Ballons Funken übergehen läßt, so bildet die Entladung ein geradliniges Bündel, welches imstande ist, durch dünne Metallplättchen hindurchzugehen, das Glas leuchtend zu machen, und bei Annäherung eines Magnets oder eines elektrisierten Körpers abgelenkt zu werden.

Man hat den Nachweis dafür erbracht, daß dieses Bündel aus kleinen Teilchen (Korpuskeln) gebildet wird, welche negativ elektrische Ladungen mit sich führen.

In denselben Glasgefäßen findet man ferner Strahlen, welche positive Elektrizität mitführen, sowie andere Strahlen, die gänzlich verschieden sind; die letztgenannten sind die Röntgenstrahlen.

Man hat dann weiter beobachtet, daß die Atome gewisser Metalle spontan diese drei Strahlungsgattungen aussenden.

Aus dem Studium dieser elektrischen Strahlen ist eine besondere Ballistik entstanden, und man hat die Geschwindigkeit, die Masse und die elektrische Ladung dieser Geschosse berechnet.

Bei den Strahlen, welche positive Elektrizität mit sich führen, sind die Projektile die Gasmoleküle selbst; sie bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 20000 Kilometern in der Sekunde.

Anders steht es mit dem Strom der negativ elektrischen Korpuskeln. Ihre Geschwindigkeit ist noch viel größer, im übrigen veränderlich und nähert sich der Lichtgeschwindigkeit. Ihre Masse ist ungefähr zweitausendmal kleiner als die Masse des Wasserstoffatoms, des leichtesten der bekannten Atome.

Was nun die elektrische Ladung betrifft, so hat man gefunden, daß ihr numerischer Wert immer derselbe ist, gleichgültig, welches Vorzeichen sie trägt und durch welchen molekularen Vorgang ein Elektrizitätstransport bewerkstelligt wird. Diese physikalische Konstante hat man das Atom der Elektrizität genannt.

Wir finden uns somit einem bisher unbekannten Grade der Teilung der Materie gegenüber.

Nunmehr ist ein ganz unerwartetes Problem aufgetreten: Während bei allen Fragen der gewöhnlichen Mechanik die Masse eine für einen und denselben Körper konstante Größe ist, hat es sich herausgestellt,

daß die für die kleinen Korpuskeln berechnete Masse sich um so größer ergab, mit je größerer Geschwindigkeit sie sich bewegten. In dieser Veränderlichkeit hat man nicht nur die Wirkung der bekannten elektromagnetischen Erscheinungen erblickt, sondern man ist so weit gegangen, anzunehmen, daß die Trägheit der Materie überhaupt eine Folge der Bewegung der elektrischen Ladung sei, welche sie enthalten sollte.

Alle Materie würde sonach in Bewegung begriffene Elektrizitätsatome, Elektronen, enthalten.

Ich kann hier nicht näher auf die eleganten Methoden eingehen, welche es ermöglicht haben, in einem Kubikzentimenter eines Gases unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen ungefähr 30 000 000 000 000 000 000 Moleküle zu zählen. Das Volumen eines jeden Atoms könnte an sich 1 000 000 000 000 000 000 Elektronen enthalten, aber seine Masse läßt nur auf einige Tausend schließen. Man denke sich einen Mückenschwarm in dem Schiffe einer Kirche gravitierend.

Vor etwa 40 Jahren hat der geniale Maxwell erkannt, daß die Elektrizität und das Licht sich mit derselben Geschwindigkeit und durch Vermittelung desselben Mediums fortpflanzen, dergestalt, daß die Lichtschwingungen periodische Änderungen der elektrischen Kraft begleiten.

Man fragte sich, ob man sich die Erscheinungen der Emission und der Absorption des Lichtes nicht dadurch erklären könnte, daß man sie zurückführte auf die Bewegungen der Elektronen, die man sich in den Molekülen der Körper enthalten vorstellte. Dann mußten diese Erscheinungen durch eine kräftige magnetische Einwirkung modifiziert werden, und es war keiner der kleinsten Erfolge der modernen Experimentierkunst, das tatsächliche Vorhandensein der vorausgesehenen Phänomene nachzuweisen.

Das Elektron ist also ein universelles Element der Materie.

Man denkt sich heute die Zwischenräume zwischen den Molekülen der Metalle angefüllt mit Elektronen und führt auf diese letzteren den Mechanismus der Elektrizitäts- und Wärmeleitung zurück. Jedenfalls treten aus einem Metall, wenn man es im Vakuum erhitzt, negative Elektronen aus.

Schließlich habe ich schon weiter oben darauf hingewiesen, daß gewisse Körper die Eigenschaft besitzen, die Strahlungen, von denen soeben die Rede gewesen, spontan auszusenden. Diese Eigenschaft, die Radioaktivität, scheint ihren letzten Grund in einem außer-

ordentlich langsamen Zerfall der Materie zu haben. Man hat bisher noch nicht entscheiden können, ob es sich — bei der Ursache sowohl als auch bei den Wirkungen — nur um Änderungen chemischer Art in der Anordnung der Atome handelt, oder vielmehr um Transformationen in den Atomen selbst.

Wenn dieser letztere Gesichtspunkt sichergestellt wäre, so würde man schließen müssen, daß man sich die Atome nicht als ewig beständig vorzustellen hat, sondern daß sie vielmehr Veränderungen erfahren können, daß aber die Langsamkeit, mit welcher eine solche Umwandlung vor sich geht, oder die Seltenheit der dafür günstigen Bedingungen uns ihre Beständigkeit vortäuschen.

II.

Mit der vorliegenden Theorie sind wir noch recht weit entfernt von jenem „letzten Grade von Weisheit", welcher nach Descartes in der Kenntnis der „letzten Ursachen und der wahren Grundlagen" besteht, „aus denen man die Erklärung für alles herleiten kann, was wir zu wissen vermögen". Diese Theorie führt uns aber diesem Ziele entgegen auf dem Wege, den die Menschheit seit den fernsten Zeiten beschritten zu haben scheint.

Vor fünfundzwanzighundert Jahren sahen die alten Ionier den Urstoff der Dinge als ein Fluidum an. Thales sah den Ursprung aller Dinge in dem belebten nassen Element. Nach Anaximander erzeugt und zerstört der Kreislauf alle Dinge. Anaximenes „führt die Bildung der verschiedenen Körper, ihre Trennung und ihre Umwandlung klar und deutlich auf die ewige Bewegung zurück, je nach dem Grade von Kompression oder Dilatation, den sie hervorbringt"[1]); er behauptet die Einheit der Materie, deren Prinzip „eine unbestimmte Luftart" ist, welche Empfindung, Verstand und Willen besitzt; eine denkende Luftart nach Diogenes von Apollonia. Heraklit nennt das universelle Prinzip des Seins ein „immer lebendes Feuer, welches sich nach einem Rhythmus entzündet und erlischt"; er hatte dabei vielleicht die Vorstellung von der Periodizität der inneren Bewegungen der Materie, und bereits Pythagoras hatte über die Luft „den Äther, einen himmlischen, von aller wahrnehmbaren Materie freien Stoff" gestellt.

Anaxagoras, dessen Auffassung von Aristoteles anscheinend falsch wiedergegeben wird[2]), dachte sich, daß sich in jedem Teile der

1) P. Tannery, Pour l'histoire de la science grecque, S. 159.
2) P. Tannery, a. a. O., S. 286.

unbegrenzt teilbaren Materie ihre sämtlichen Eigenschaften konzentrierten.

Empedokles, der Edle aus Agrigent, lehrte, daß alles Vereinigung oder Trennung sei; der ursprünglichen Elemente sind vier: Erde, Luft, Wasser und Feuer; nichts geht verloren, nichts entsteht; unendlich kleine Teilchen lösen sich von einem Körper los, um in die Poren eines anderen einzudringen. Die Liebe und der Haß, die Anziehung zwischen Ähnlichem, die aus den Wirbeln entstehende mechanische Wirkung beherrschen diese Vorgänge; die Fernwirkung erklärt sich durch Emanation von Teilchen einer unbegrenzt teilbaren Materie, welche alle Körper durchdringt; ähnliche Ausströmungen bilden den Grund für die Eigenschaften des Magnets.

Zu derselben Epoche, mehr als fünfhundert Jahre vor unserer Zeitrechnung, hatten Leukipp und Demokrit den Begriff von unteilbaren, ewigen, im unbegrenzten leeren Raum sich bewegenden Atomen formuliert; die Schwere ist das Ergebnis der Gesetze der Bewegung, welche ewig ist. Es gibt keine Kraft ohne Stoff, und keinen Stoff ohne Kraft, sagen späterhin die Stoiker.

In einem berühmten Briefe schreibt Epikur an Herodot, daß zwei Arten von Körpern bestehen, die zusammengesetzten und die Elemente dieser Verbindung; die letzteren sind unteilbar, unveränderlich und in beständiger Bewegung begriffen; sie verketten sich, um Körper zu bilden; sie strömen aus diesen aus und erzeugen die Empfindungen, die Gerüche, den Geschmack, die Töne und die Bilder. Alles Wahrnehmbare ist Körper oder leerer Raum. Das unbegrenzte Weltall umfaßt eine Unendlichkeit von Welten, von denen die einen der unsrigen gleichen, die andern ihr in keiner Weise gleichen.

Ich will mich hier nicht mit der Erörterung über die Theorie vom Vollen und Leeren aufhalten und nicht auf die Unmöglichkeit eingehen, sich das Nichts vorzustellen oder der Teilbarkeit der Materie eine Grenze zuzuschreiben, und ich komme nun zu jener lateinischen Widerlegung der griechischen Philosophie, der wir das wundervolle Gedicht des Lucrez verdanken.

Wir finden darin die ganze Wissenschaft Epikurs wieder, „dieses übermenschlichen Genies“, wie der Dichter sagt, „der alles in seinem Lichte hat verschwinden lassen, wie die Sonne bei ihrem Aufgang alle Sterne verlöschen läßt.“ [1])

---

1) De Natura, liber III, v. 1040—1043 (nach der französischen Übersetzung von Patin ins Deutsche übertragen).

Wir haben hier neben manchen Irrtümern Wahrheiten wie den Gedanken von der Einheit der Materie, „deren gesamte Masse im Weltall niemals weder dünner noch dichter gewesen ist als heute“, den Gedanken von der Verschiedenheit der Geschwindigkeiten des Lichtes und des Schalles, den Gedanken, daß die Farbe eines Körpers von dem Strahl entsteht, der auf ihn trifft, den Gedanken von unsichtbaren Strahlen, und insbesondere die folgenden prophetischen Verse:

„Versibus ostendi corpuscula materiai
ex infinito summam rerum usque tenere
undique protelo plagarum continuato.“

(Die Korpuskeln, die Elemente der Materie, halten seit aller Ewigkeit und allerorten die Gesamtheit der Dinge durch eine ununterbrochene Folge von Stößen aufrecht.[1])

Es seien weiter die beiden folgenden Verse zitiert:

„fit quoque ut huc veniant in coelum extrinsecus, illa
corpora quae faciunt nubes nimbosque volantes.“

(Es können ferner aus den Welten außerhalb Korpuskeln, die zu ihrer Bildung geeignet sind, kommen und sich mit der Materie der beweglichen Wolken vereinigen.[2])

Lucrez fügt hinzu, daß diese Korpuskeln unzählig sind, und sie wenig Zeit gebrauchen, um unnennbare Entfernungen zu durcheilen.

Jedes Wort der angeführten Stellen entspricht alle den Eigenschaften, die wir heute den elektrisch geladenen Korpuskeln zuschreiben.

Wir wollen jetzt einen langen Zeitraum durchlaufen, in welchem sich die Wissenschaft der ägyptischen Priester, später die der Araber mit der griechischen Überlieferung vermischt.

Es ist uns ebenso unmöglich, die Metalle ineinander überzuführen, wie einen Ochsen in eine Ziege zu verwandeln, schreibt im achten Jahrhundert der Araber Geber (Djafar), denn wenn die Natur, wie es heißt, tausend Jahre darauf verwenden muß, die Metalle zu machen, wie können wir uns vermessen, dasselbe zu tun, wir, die wir selten länger als hundert Jahre leben? — Die Arten sind unwandelbar und können unter keinerlei Bedingung umgewandelt werden, antwortet fünfhundert Jahre später der Dominikaner Albertus Magnus; aber Blei, Kupfer, Eisen, Silber sind keine Arten, es ist vielmehr ein und dasselbe Ding, dessen Formen uns als Arten erscheinen.

1) A. a. O., lib. II, v. 529—531 (nach derselben Übersetzung).
2) A. a. O., lib. VI, v. 483—484 (nach derselben Übersetzung).

Noch drei Jahrhunderte später, und Descartes entwickelt die alte Theorie des Empedokles: „Man muß sich die Materie als unbegrenzt teilbar vorstellen"; die Elemente, welche die Körper zusammensetzen, sind kleine Anhäufungen, welche durch ihre Reibung aneinander rund geworden sind; die Zwischenräume zwischen diesen „runden Teilen" sind mit dem „Abschabsel dieser Teile" angefüllt, dem Urelement, welches den ganzen Raum einnimmt und alle Körper durchdringt. Eine allgemeine Wirbelbewegung läßt es beständig zirkulieren und holt es von außen her nach dem Mittelpunkte jedes Wirbels hin. Es häuft sich zu kleinen dreieckigen Körpern, „kannelierten Teilen", an, „welche sich schneckenhausartig umeinander drehen, so daß sie wirbelnd in den Zwischenräumen der runden Kugeln des zweiten Elements zirkulieren können." Diese Zwischenräume bilden im Eisen und Stahl passende Kanäle, und aus einer doppelten Zirkulation der kannelierten Teile entstehen die Eigenschaften des Magnets. Denken wir uns, daß dieses erste Element elektrische Ladungen trage, und wir sind ganz nahe bei den Elektronen und den Strömen Ampères.

Weiter sagt Descartes, daß die Körner der Feilspäne von Stahl sich längs des Weges anordnen, den die kannelierten Teile um jeden Magneten und um die Erde einschlagen. Wir waren soeben auf Empedokles zurückgegangen, und hier haben wir nun bereits dreihundert Jahre im voraus das Bild vor uns, das Faraday später als Kraftlinien bezeichnet hat.

Nach Descartes hat sich Leibniz von der Materie eine Vorstellung gemacht, die er zwar in eine metaphysische Form einkleidet, die aber gleichfalls auf die vorstehend beschriebenen Vorstellungen zurückgeht. Die Monade ist ein ewiges, in seinem Wesen unveränderliches Atom, welches allerdings in Einzelheiten Veränderungen erfahren kann. Sie ist ohne Ausdehnung, schließt aber eine Energiequelle in sich. Sie ist ein Wahrnehmungspunkt, der das Weltall widerspiegelt; sie ist sozusagen die Seele der kleinsten Teile der Materie, von denen jedes mit einem „Teich voller Fische" verglichen werden kann.

Hat nicht Thales sechshundert Jahre vor unserer Zeitrechnung gleichfalls dem Urfluidum eine Art Seele zugeschrieben, wie eine vage magnetartige Anziehungskraft? Anaxagoras nahm eine nahezu immaterielle Konzentration der Eigenschaften der Materie an, und in der Bedeutung, welche die Molekularkräfte darstellte, war die ἕξις der Stoiker eine Spannung der Luft, ein Äther, ein von einer Kreisbewegung belebter Atem.

Ich weiß diese Ausführungen nicht besser zu schließen als mit

der Aufführung des Gedankens, in den Cauchy die Ampèresche Theorie zusammenfaßt. „Wenn es uns vergönnt wäre, die Moleküle der verschiedenen unserer Erfahrung zugänglichen Körper wahrzunehmen, so würden sie unseren Blicken Konstellationsarten darbieten, und beim Übergang vom unendlich Großen zum unendlich Kleinen würden wir in den letzten Teilchen der Materie wie in der Unendlichkeit des Himmels einander gegenüberstehende Anziehungszentren wiederfinden."

III.

Es haben sonach die Philosophen von Thales bis auf Leibniz Anschauungen über die Konstitution der Materie aufgestellt, welche die moderne Wissenschaft nunmehr bestätigt hat.

Indessen besteht zwischen ihren Behauptungen und den unsrigen ein Unterschied: Jene sind anscheinend keinerlei Kontrolle unterworfen gewesen, durch welche die Auffassungen des Geistes oder die aus den Erscheinungen im Weltall gezogenen Entschlüsse gerechtfertigt worden wären. Diese hingegen sind mit Erfahrungen verglichen worden, denen sie nicht widersprechen, und haben aus eben dieser Vergleichung Überzeugungskraft gezogen.

Die Tragweite, die man gewissen Aussprüchen der antiken Wissenschaft zuzuschreiben versucht sein würde, wird durch die Irrtümer eingeschränkt, welche sie begleiten. Um aus ihnen den Ausdruck der Wahrheit herauszulösen, bedurfte es der Anstellung solcher Versuche, die Bacon mit den Wegweisern vergleicht, welche an den Kreuzwegen aufgestellt sind und angeben, nach welchen Orten die beiden Wege führen.

Indessen, abgesehen von dem Interesse, welches allen Gedanken gewisser Männer anhaftet, deren Irrtümer sogar ihr Genie widerspiegeln, verdienen die meisten der oben angeführten Ideen in Betracht gezogen zu werden, weil sie das Ergebnis tiefen Nachdenkens über die Naturerscheinungen sind.

Manchmal darf man sich auch fragen, ob man immer den Sinn der Worte richtig verstanden hat, „der sich nach dem Grade der Überlegung ändert"[1]), den man darauf verwendet.

Wir finden bei Lucrez eine Stelle über die Lehre des Empedokles, wo die Auseinandersetzung über die wechselseitigen Umwandlungen der Elemente an die reversiblen Umwandlungen zwischen dem

1) Sully Prudhomme, Vorrede zur Übersetzung des ersten Buches des Lucrez.

festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustande der Materie erinnert. Andererseits ist es sehr wohl möglich, daß Heraklit den Namen „Feuer" dem gegeben hat, was wir Energie nennen, und daß wir, wenn wir heute von der Materie sagen, daß sie verdichtete Energie ist, vielleicht unter einer modernen Gestalt den Gedanken des antiken Philosophen wiederholen.

Aber lassen wir diese Auslegungen beiseite!

Drei Grundideen gehen aus den alten Theorien hervor: der Atombegriff, das Vorhandensein innerer Bewegungen, die Beziehung zwischen diesen Bewegungen und den Eigenschaften des Magnets.

Auf diese Ideen berufen wir uns heute noch.

Das Atom war anfänglich eine Abstraktion: das moderne Experiment drängt uns dieses Bild auf, das für den Gelehrten zu einer Art von Realität wird.

Der Mensch hat instinktiv die verschiedenen Ursachen der Anziehung und Abstoßung aller Materie mit den wunderbaren Eigenschaften des Magnets verglichen, und dieser Vergleich scheint uns mehr und mehr dem Mechanismus zu entsprechen, den wir im Innern der Körper wahrnehmen.

Unzweifelhaft hat auch die Beobachtung der Natur, wo alles Bewegung und Periode ist, in uns die Vorstellung ähnlicher Bewegungen in den Urelementen geweckt. Aber ist es nicht eine geniale Intuition, in eben diese Bewegungen selbst die Quelle aller Energie, die Ursache jeder wahrnehmbaren Erscheinung zu verlegen, wo doch nur eine vertiefte Kenntnis der Prinzipien der Mechanik eine solche Hypothese rechtfertigen kann!

Neben diesen Grundgedanken beherrscht eine Tatsache alle übrigen: die Einheit des menschlichen Gedankens durch alle Zeitalter, eine Einheit, welche eine Bestätigung bildet für die Einheit der Vernunft, der Gedanke eines und desselben Menschen, der, nach dem schönen Bilde Pascals, „die ganze Folge der Menschen im Verlaufe so vieler Jahrhunderte darstellt, welcher immer existiert und beständig zulernt."

Es gibt nur eine Wahrheit, und der Irrtum ist mannigfach, hat ein alter Meister gesagt.

Nun sieht der Mensch seit mehr als zwei Jahrtausenden jedesmal, wenn er, sei es einzig und allein durch Anspannung seines Gedankens, sei es durch die Kunst seines Experiments, das Mysterium der ihn umgebenden Körper zu erforschen sucht, auf dem Grunde aller Dinge dasselbe Bild; ist es nicht das Bild des Teiles der Wahrheit, das er zu erobern hoffen darf?

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 14. November 1907.)

Der elektrische Zustand naszierender Gase.

Von **J. A. Cunningham** und **Satish Chandra Mukerji.**

(Vorläufige Mitteilung.)

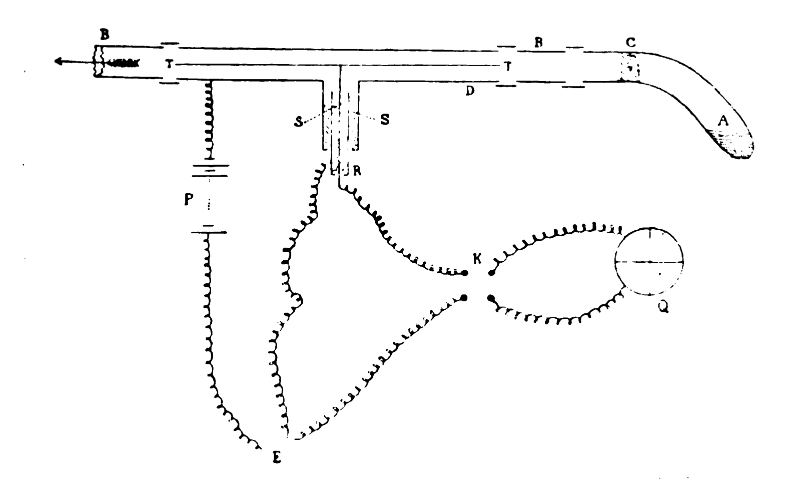
Eines der anziehendsten Probleme der modernen Chemie liegt in den Versuchen, die chemische Verbindung vom Gesichtspunkte der jüngsten Entwicklung unserer Kenntnis von der Elektrizität und ihrer atomistischen Struktur aus zu erklären. Spekulationen hierüber liegen reichlich vor, direkte Versuche dagegen sehr spärlich. Wir haben gehofft, daß es uns möglich sein würde, durch eine direkte Untersuchung des elektrischen Verhaltens von Gasen unmittelbar nach ihrer Entbindung aus chemischen Verbindungen einige Aufklärung über diesen Gegenstand zu erlangen.

Eine Anzahl früherer Beobachter hat Versuche über die elektrischen Erscheinungen angestellt, die mit der chemischen Vereinigung und Zersetzung Hand in Hand gehen; über die richtige Deutung ihrer Beobachtungen herrscht indessen einige Unsicherheit. Vom Standpunkte der Anschauung J. J. Thomsons über das Wesen der Elektrizität aus hat Townsend[1]) die resultierende Elektrisierung von Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, die durch Elektrolyse aus Lösungen von verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge entbunden wurden, sowie von Wasserstoff und Chlor, die durch die Elektrolyse von Salzsäure gewonnen wurden. Aus Schwefelsäure führten beide Gase eine positive Ladung mit sich fort, aus Kalilauge eine negative, und aus Salzsäure führte der Wasserstoff eine veränderliche positive und das Chlor eine kleine negative Ladung mit sich fort. Townsends Methode bestand darin, eine Flasche, in der er das geladene Gas einen Nebel bilden ließ, mit einem Quadrantenpaare eines Elektrometers zu verbinden. Er maß daher nur den Überschuß der einen Elektrizität über die andere. Sein Zweck bestand ursprünglich in der Untersuchung der Nebelbildung und der Eigenschaften elektrisierter Gase an sich. Das Verständnis für die Bedeutung seiner Ergebnisse für das Wesen der chemischen Vereinigung wird erschwert durch die Unsicherheit über die genaue Natur der bei dem Entstehen der Gase in Lösungen mitsprechenden chemischen Reaktionen und noch ferner durch Zweifel über die elektrischen Wirkungen, die sich infolge des Durchperlen-

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 244, 1897 und **10**, 345, 1898; Phil. Mag. 5, 45, 1898.

lassens der Gase durch diese Flüssigkeiten und gewisse andere Waschflüssigkeiten über diese Reaktionen überlagern.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche sollten auf die denkbar einfachsten chemischen Reaktionen und auf die Messung der Gesamtzahl der in den erzeugten Gasen enthaltenen positiven wie negativen Ionen Anwendung finden. Bei den bislang untersuchten Reaktionen handelte es sich um die Entwicklung von Sauerstoff durch Erhitzen verschiedener fester Stoffe. Der benutzte Apparat ist in der beistehenden Figur gezeichnet. *A* ist ein leicht gebogenes Hartglas-



rohr, in welchem die zu zersetzende Substanz mittels eines Bunsenbrenners erhitzt wird. *C* ist ein Pfropfen aus Glaswolle, der den Übergang irgendwelcher fester Teilchen verhindern soll. *BB* sind zwei Ebonitrohre, welche das Messingrohr *D* isoliert tragen. Längs der Achse von *D* verläuft ein isolierter bei *S* gestützter Stab *TT*. *TT* sowie die Innenwandung des Rohres *D* waren versilbert, um stets eine reine Oberfläche darzubieten. Die Isolierung von *TT* bot in unserem Klima einige Schwierigkeiten, wurde aber schließlich durch Schwefel unter Zuhilfenahme eines geerdeten Schutzringes *R* bewerkstelligt. Das äußere Rohr *D* konnte positiv oder negativ auf etwa 280 Volt geladen werden, und zwar mittels einer Batterie von 140 kleinen Akkumulatoren von Pye. Diese Spannung wurde untersucht und erwies sich als mehr als die Sättigungsspannung, die erforderlich ist, um alle Ionen aus dem Gase herauszuziehen. Die Beobachtungsmethode war folgende: Der axiale Stab *TT* wurde zunächst geerdet und dann mit

einem Quadrantenpaar eines Dolezalekschen Elektrometers Q verbunden. Solange kein ionisiertes Gas durch das Rohr geschickt wurde, blieb die Nadel in Ruhe. Ihre Ablenkung war proportional der Ladung, welche die Ionen irgendeines Vorzeichens, je nach der Sachlage, an den Stab abgaben. Kennt man daher die Kapazität des Systems Stab-Elektrometer (sie wurde nach der Mischungsmethode mit einer meßbaren Kapazität bestimmt), und nimmt man als die Ladung eines Ions, wie jetzt allgemein anerkannt, die Ladung eines Atoms an, so kann man mit Leichtigkeit die Gesamtzahl der Ionen und somit die Anzahl in Kubikzentimeter berechnen. Es wurden abgewogene Mengen der verschiedenen Substanzen genommen, so daß sich in jedem Falle das gleiche Gasvolumen ergab. Diese Substanzen waren: Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat, Natriumsuperoxyd und Mercurioxyd.

Die nachstehende Tabelle gibt kurz die ersten Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle:

Substanz	Vorzeichen der Ladung	Ablenkung	Angenäherte Zahlen $1 = 1,5 \cdot 10^6$ Ionen/cm³
$KMnO_4$	+	51	4
	—	45	4
$KClO_3$	+	143	12
	—	200 (?)	16 oder 18
$KClO_4$	+	104	9
	—	110	9
Na_2O_2	+	37	3
	—	18	3/2
HgO	+	12	1
	—	13	1

Das Elektrometer gab einen Ausschlag von 1180 Skalenteilen für eine Potentialdifferenz von 1 Volt, und die Kapazität des Systemes T-Elektrometer ergab sich zu 395,5. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen erhalten wir für Kaliumperchlorat eine Zahl von der Größenordnung $1,4 \cdot 10^7$ für die positiven und eine nahezu gleiche Zahl für die negativen Ionen im Kubikzentimeter Gas. Diese Zahl ist von derselben Größenordnung wie die, welche Townsend für die Zahl der Ionen nur eines Vorzeichens in seinen elektrolytisch gewonnenen Gasen gefunden hat. Sie ergibt nur ein Ion unter je 10^{12} Molekülen, also eine viel kleinere Menge als nach irgendeiner der älteren chemischen Methoden gemessen werden konnte.

Diese Gesamtzahl der Ionen ist so klein, daß man sie unmöglich als einen unmittelbaren Beweis dafür in Anspruch nehmen kann, daß der Zerfall jedes Moleküls der ursprünglichen Substanz von der Erzeugung einer bestimmten Anzahl von Ionen begleitet ist. Wir sind auch keineswegs in der Lage, die absolute Genauigkeit dieser Zahlen zu behaupten. Man wird α (den Wiedervereinigungskoeffizienten der Ionen) bestimmen müssen, ehe man mit Zuverlässigkeit Verallgemeinerungen machen kann. Wir haben indessen die Bedingungen möglichst nahe vergleichbar gestaltet und haben die Annahme gewagt, daß der Wiedervereinigungskoeffizient für ein und dasselbe Gas in jedem der hier betrachteten Fälle konstant sein wird, und daß daher die tatsächlich beobachteten Ausschläge in einer einfachen und gleichförmigen Beziehung zu der Anzahl der ursprünglich bei der Zersetzung erzeugten Ionen stehen; man darf daher versucht sein, der einfachen Beziehung einige Beachtung zu schenken, die anscheinend durch die in der vierten Spalte der vorstehenden Tabelle angegebenen Zahlen angedeutet wird, Zahlen, die den gemessenen Ausschlägen ungefähr proportional sind.

Der am wenigsten ionisierte Sauerstoff war der aus einer doppelt gebundenen Vereinigung von Quecksilber abgespaltene:

$$2\,Hg = O = 2\,Hg + O_2.$$

Die Ionisation des aus der Mitte des Peroxyd-Moleküls

$$2\,Na - O - O - Na = 2\,Na - O - Na + O_2$$

ausgetretenen Sauerstoffs ist nur wenig größer.

Der Umstand, daß die Zerlegung von $K\,Mn\,O_4$ weniger als halb so viel Ionen liefert, wie die des mit ihm isomorphen $K\,Cl\,O_4$, hängt vielleicht mit dem Umstand zusammen, daß das Chloratom, mit dem der Sauerstoff im letzteren Falle verbunden ist, in dem festen Rückstande am Schlusse des Versuches in einer vollkommen elektronegativen Kapazität einer direkten Verbindung mit Kalium

$$K\,Cl\,O_4 = K\,Cl + 2\,O_2$$

zurückbleibt, während das Manganatom zwar in dem ursprünglichen Molekül die entsprechende Stellung inne hat, aber in einer elektropositiven Kapazität einer Bindung an einem großen Teil seines Sauerstoffes verbleibt:

$$2\,K\,Mn\,O_4 = K_2\,Mn\,O_4 + Mn\,O_2 + O_2,$$

oder wie die Gleichung sonst lauten mag, durch die wir diese Reaktion darstellen wollen.

Vergleichen wir die für die Ionisation des aus Kaliumchlorat gewonnenen Sauerstoffs erhaltenen Zahlen mit den für aus Kaliumper-

chlorat gewonnenen Sauerstoff erhaltenen, so bemerken wir, daß die Anzahl der positiven Ionen einfach proportional der Anzahl Moleküle der zur Erzeugung gleieher Volumina Sauerstoff genommenen Substanzen ist:

$$4\,KCl\,O_3 = 4\,KCl + 6\,O_2\ (+\ 4\,n\ \text{Ionen})$$
$$3\,KCl\,O_4 = 3\,KCl + 6\,O_2\ (+\ 3\,n\ \text{Ionen}).$$

Das ist leicht zu erklären auf Grund der Hypothese, daß die Ionen alle durch den Ausbruch des Sauerstoffatoms (a) entstehen:

$$K - \overset{(a)}{O} - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{Cl}}$$

und:

$$K - \overset{(a)}{O} - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{Cl}} = O$$

welches in jedem Molekül als Bindeglied zwischen dem Kaliumatom und dem Chloratom wirkt, während die Sauerstoffatome, welche an das Chloratom doppelt gebunden sind, ohne irgendwelche Verschiebung ausgetrieben werden. Zu diesen Ergebnis kommt man, gleichgültig, welche der vielen vorgeschlagenen Formeln man als beste Darstellung für den Zerfall des Chlorats annimmt. Moissan[1]) erwähnt insbesondere vier solcher Gleichungen, die von verschiedenen Forschern befürwortet und gestützt würden, nämlich:

(1) $$2\,KCl\,O_3 = KCl + KCl\,O_4 + O_2,$$
(2) $$8\,KCl\,O_3 = 3\,KCl + 5\,KCl\,O_4 + 2\,O_2,$$
(3) $$10\,KCl\,O_3 = 4\,KCl + 6\,KCl\,O_4 + 3\,O_2,$$
(4) $$22\,KCl\,O_3 = 8\,KCl + 14\,KCl\,O_4 + 5\,O_2,$$

In jedem Falle wird indessen die gesamte Reaktion von denselben beiden Elementen getragen, nämlich:

(I) $$+\ \left.\begin{matrix} K - O - \overset{\overset{O}{\|}}{Cl} = O \\ K - O - \underset{\underset{O}{\|}}{Cl} = O \end{matrix}\right\} = K - Cl + K - O - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{Cl}} = O + O_2$$

1) Traité de Chémie Minérale 3, 89.

und

$$(II)\qquad K-O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{Cl}}=O=KCl+2\,O_2,$$

und schließlich muß jedes Molekül der Substanz ein Sauerstoffatom aus der Stellung zwischen $K-$ und $-Cl$ abgeben.

Mit Rücksicht auf die verschiedenen aufgestellten Formeln ist zu beachten, daß sie vielleicht auf verschiedene physikalische Bedingungen zurückzuführen sind, unter denen verschiedene Beobachter ihre Versuche ausgeführt haben. Beispielsweise fanden Frankland und Dingwall[1]), daß wenn das Versuchsgefäß durch eine nackte Flamme erhitzt wurde, daß dann die Reaktion am besten der obigen Gleichung (2) entsprach, daß dagegen Erwärmung in einem Schwefelbad Ergebnisse lieferte, die besser der Gleichung (3) entsprachen, und daß schließlich Erhitzung der Substanz nach Mischung mit fein gepulvertem Glase mehr der Gleichung (1) entsprechende Ergebnisse lieferte. Diese Änderungen hängen vielleicht zusammen mit einer Unstimmigkeit, die wir im Verlaufe unser vorliegenden Arbeit zwischen den Ergebnissen bemerkt haben, die wir erhielten, wenn wir unser Entbindungsgefäß über einer nackten Flamme und in einem Luftbade erhitzten. Es ist sehr wohl möglich, daß die Unstimmigkeiten daher rühren, daß das sich zersetzende Salz in einem Falle praktisch geerdet, im anderen tatsächlich isoliert ist. Weitere Untersuchungen über diesen Punkt sind zurzeit im Gange.

---

1) Journ. Chem. Soc. **51**, 1887; Trans. 274.

Presidency College, Calcutta.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 30. Juli 1907.)

Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodische Beziehung.[1])

Von **Th. W. Richards.**[2])

Die Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers ist etwas kleiner als ein Zehntel von der des Wassers, welches gewöhnlich als ein ziemlich inkompressibler Stoff angesehen wird. Die Zusammendrückbarkeit einiger Elemente ist nicht weit von der des Quecksilbers verschieden, besonders die des Calciums und des Arsens. Mehrere andere Elemente sind etwas weniger zusammendrückbar, wenngleich mehr als halb so stark, nämlich Magnesium, Zink, Cadmium, Blei, Thallium, Antimon und Wismut. Zinn, Aluminium, Schwefel, Mangan und Chrom sind nur ungefähr ein Fünftel so stark zusammendrückbar wie Quecksilber, und Kupfer ist noch weniger zusammendrückbar. Gold, Palladium und Eisen werden durch Druck noch weniger beeinflußt, und Platin, Nickel und Molybdän haben eine Kompressibilität, die nicht viel mehr als ein Zwanzigstel von der des Quecksilbers oder ein Zweihundertstel von der des Wassers beträgt. Die Bestimmung dieser sehr kleinen Größen unterliegt naturgemäß einer beträchtlichen prozentualen Ungenauigkeit, es erscheint indessen wahrscheinlich, daß die mitgeteilten Werte die wahren Werte nicht überschreiten.

Es ist nun von Interesse, die Zusammendrückbarkeit der verschiedenen Elemente sorgfältiger und systematischer zu vergleichen. Dies geschieht am zweckmäßigsten dadurch, daß man alle für die festen und flüssigen Elemente gefundenen Werte nach der Reihenfolge ihrer Atomgewichte zu einer Tabelle zusammenstellt. Eine solche Tabelle wird weiter unten mitgeteilt werden. Darin sind nicht nur die bei der jetzigen Untersuchung gefundenen Werte für die Zusammendrückbarkeit verzeichnet, sondern auch die Werte, welche Richards und Stull vor drei Jahren gefunden haben, sowie die in früheren Arbeiten mitgeteilten Werte für die Alkalimetalle und für gewisse Nichtmetalle. Zwei von diesen Bestimmungen, nämlich die für Schwefel und für Selen, führten wir zur selben Zeit aus wie die für die oben besprochenen Elemente. Sie gelangten nur deshalb in einer früheren Veröffentlichung zum Abdruck, weil die gesamte Arbeit möglichst systematisch angeordnet werden

1) Abschnitt aus der gleichnamigen Abhandlung der Carnegie Institution of Washington, Publication No. 76.

2) In Gemeinschaft mit W. N. Stull, F. N. Brink u. F. Bonnet jr.

Zusammendrückbarkeit, Atomgewicht und Atomvolumen einer größeren Anzahl für gewöhnlich fester und flüssiger Elemente.

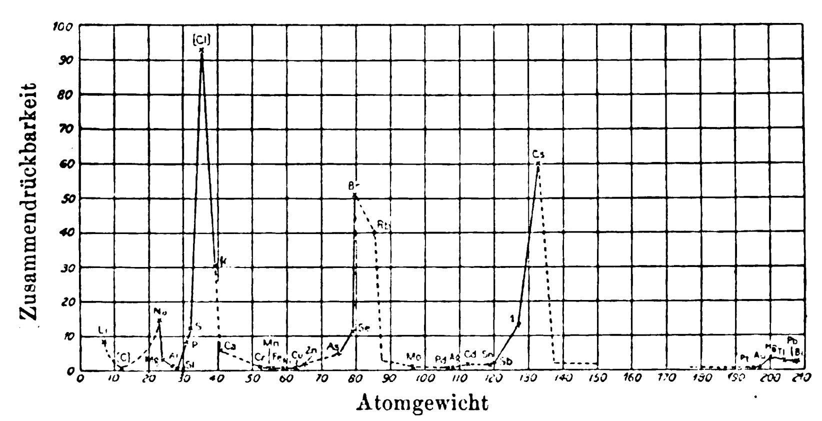
Element	Mittlere Zusammendrückbarkeit (d. h. mittlere Volumenänderung in Bruchteilen des ursprünglichen Volumens unter der Einwirkung eines Druckes von 1 Megabar) zwischen 100 und 500 Megabar, $\times 10^6$	Angenähertes Atomgewicht ($O = 16$)	Atomvolumen
Lithium	8,8	7,0	13,1
Kohlenstoff:			
Diamant	0,5	12,0	3,4
Graphit	3		5,4
Natrium	15,4	23,0	23,7
Magnesium	2,7	24,4	13,3
Aluminium	1,3	27,1	10,1
Silicium	0,16	28,4	11,4
Phosphor:			
rot	9,0	31,0	16,6
weiß	20,3		14,4
Schwefel	12,5	32,1	15,5
Chlor	95	35,5	25
Kalium	31,5	39,1	45,5
Calcium	5,5	40,1	25,3
Chrom	0,7	52,1	7,7
Mangan	0,67	55,0	7,7
Eisen	0,40	55,9	7,1
Nickel	0,27	58,7	6,7
Kupfer	0,54	63,6	7,1
Zink	1,5	65,4	9,5
Arsen	4,3	75,0	13,3
Selen	11,8	79	18,5
Brom	51,8	79,9	25,1
Rubidium	40	85,5	56
Molybdän	0,26	96	11,1
Palladium	0,38	107	9,3
Silber	0,84	107,9	10,3
Cadmium	1,9	112,5	13,0
Zinn	1,7	119	16,2
Antimon	2,2	120	17,9
Jod	13	127	25,7
Cäsium	61	132,9	71
Platin	0,21	195	9,1
Gold	0,47	197	10,2
Quecksilber	3,71[1]	200	14,8
Thallium	2,6	204	17,2
Blei	2,2	207	18,2
Wismut	2,8	208	21,2

1) Vergleichseinheit.

sollte. In dieser Tabelle für die Zusammendrückbarkeit sind die Werte als Funktion eines Megabar — einer Megadyne auf ein Quadratzentimeter — als der Druckeinheit angegeben, statt als Funktion eines Kilogramms auf ein Quadratzentimeter. Diese absolute Einheit ist um ungefähr 2 v. H. größer als die eben erwähnte technische Einheit und um 1,3 v. H. kleiner als eine „Atmosphäre". Bei der Vergleichung der Ergebnisse muß man sich gegenwärtig halten, daß sie alle von dem noch etwas unsicheren Werte für die Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers abhängen, und daß jede Veränderung dieses Wertes alle übrigen Werte um denselben tatsächlichen Betrag (nicht um denselben prozentualen Betrag) verändern würde. Keinerlei Änderung des Wertes für Quecksilber könnte die Reihenfolge in der Größenordnung der Ergebnisse beeinflussen, und diese ist für den vorliegenden Zweck das eigentlich Wesentliche. Die Tabelle enthält weiter die Atomgewichte und die Atomvolumina der verschiedenen Stoffe.

Der erste Umstand, der sich bei der Verfolgung der Beziehungen zwischen den in dieser Tabelle angeführten Zahlen dem Beobachter aufdrängt, ist der, daß die Zusammendrückbarkeit eine ebenso entschieden periodische Eigenschaft ist wie irgendeine andere Eigenschaft der Elemente. Dieser Umstand geht deutlich aus dem beigefügten Diagramm hervor, welches den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht der Elemente und ihrer Zusammendrückbarkeit darstellt und in derselben Weise gezeichnet ist wie die allbekannte Kurve für das Atomvolumen von **Lothar Meyer** (s. die Figur).

Vergleicht man die einzelnen Werte für die Zusammendrückbarkeit und das Atomvolumen, so sieht man, daß diese beiden Eigenschaften in vielen Fällen mehr oder weniger parallel verlaufen, wie dies bereits für die Alkalimetalle nachgewiesen worden ist. Dieser Parallelismus



scheint indessen, selbst annäherungsweise, nur zwischen ähnlichen Elementen zu gelten. Die Vergleichung der Werte für Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium und Quecksilber ergibt eine parallele Reihenfolge für die Zusammendrückbarkeit und für das Atomvolumen, gerade wie bei den Alkalimetallen. Zinn und Blei weisen eine ähnliche Beziehung zueinander auf; bei den weniger leicht zusammendrückbaren Elementen indessen, die sehr hohe Siedepunkte besitzen, scheint dieser Parallelismus aufzuhören, und vergleicht man Elemente von verschiedenem Charakter, so versagt die Beziehung vollständig.

Der Ausdehnungskoeffizient zeigt oft gleichfalls einen zu dem Werte für die Zusammendrückbarkeit parallelen Verlauf, besonders in solchen Fällen, wo die Atomvolumina nahezu identisch sind. Offenbar ist indessen der Zusammenhang zwischen diesen Größen nicht derselbe, den die Regel von Dupré

$$\beta' = \frac{\beta \alpha' \Delta^2 T'}{\alpha \Delta'^2 T}$$

verlangt. Nimmt man beispielsweise für Natrium den Wert 0,000015 an, so müßte nach der Regel von Dupré Kalium den Wert 0,000021 haben, während dieser Wert in Wirklichkeit 0,000031 ist; die Ausdehnungskoeffizienten sind 0,000072 bzw. 0,000083. Andererseits müßte nach der Regel von Dupré Schwefel zehnmal so stark zusammendrückbar sein wie Selen; tatsächlich sind sie aber fast gleich stark zusammendrückbar. Man braucht indessen gar nicht so weit zu suchen, um die Unsicherheit der Dupréschen Regel zu finden. Allein schon der Fall des Wassers würde beweisen, daß sie nicht unfehlbar ist, wenn sie gleich manche Ursachen kennen lehrt, welche unzweifelhaft die Zusammendrückbarkeit beeinflussen. Wasser besitzt nämlich bei 1° und bei 100° die Ausdehnungskoeffizienten —0,000006 bzw. +0,00077 und die Zusammendrückbarkeit 0,000051 bzw. 0,000048. Dieser mangelnde Parallelismus darf indessen keineswegs überraschen, denn eine Kompression sucht stets an einem System ein kleineres Volumen hervorzubringen, während eine Erwärmung nicht notwendigerweise ein größeres Volumen zu erzeugen suchen braucht.

Auf jeden Fall wird man beobachten, daß die Flüchtigkeit, die man einem Mangel an Kohäsionsbestreben zuschreiben kann, unter sonst gleichen Verhältnissen mit vermehrter Zusammendrückbarkeit vereinigt ist. Dies sieht man in besonders überzeugender Weise, wenn man die Zusammendrückbarkeit von Chlor, Brom und Jod vergleicht; es tritt aber auch in anderen Fällen deutlich zutage, beispielsweise bei Arsen und Antimon, oder bei Schwefel und Selen. Dieser vermindernde Ein-

fluß auf das Kohäsionsbestreben steht vollkommen im Einklang mit den Prinzipien, welche in den jüngsten Mitteilungen aus unserem Institut über die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens [1]) zum Ausdruck gebracht worden sind. Man kann vernünftigerweise annehmen, daß Substanzen, die bereits durch ihren eigenen großen inneren Druck stark komprimiert sind, gegen äußeren Druck nicht empfindlich sind. Weitere Betrachtungen über diese Beziehungen sollen später im Zusammenhang mit der Zusammendrückbarkeit einfacher Verbindungen wieder aufgenommen werden, für welche bereits ein großes Zahlenmaterial vorliegt, das nur der Ordnung und der Diskussion harrt.

1) Richards, Proc. Am. Ac.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 15. Juli 1907.)

Berichte.

Die Lichtabsorption in Elektrolyten. II.

Von G. Rudorf.

Der erste, die allgemeine mathematische Behandlung und den Einfluß der Konzentration enthaltende Teil dieses Berichtes erschien in diesem Jahrbuch **3**, 422—482, 1907.

Der vorliegende Teil behandelt folgende Kapitel:

Einfluß des Aggregatzustandes }
Einfluß der Temperatur } auf die Lichtabsorption.
Einfluß des Lösungsmittels }
Der Meldeeffekt

Literatur.

Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, sollen die in dem vorigen Teil zitierten Arbeiten hier nicht wieder angeführt werden. Wo eine der da angeführten Abhandlungen wieder zur Besprechung gelangt, dient demnach die Referenzzahl, welche sie im ersten Teil trägt.

117. R. Abegg, Ztschr f. anorg. Chem. **39**, 330—380, 1904; besonders S. 353—360.
118. W. Ackroyd, Chem. News **33**, 60 und **34**, 75, 1896.
119. J. J. Acworth, Wied. Ann. **42**, 371—406, 1891.

120. P. André, Dissertation Bonn 1907.
121. K. Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2937—2940, 1907.
122. J. Bahr, Lieb. Ann. **135**, 376, 1865.
123. J. Bahr und R. Bunsen, Lieb. Ann. **137**, 1—33, 1866.
124. E. Baur, Spektroskopie und Kolorimetrie. Leipzig 1907
125. E. Becquerel, C. R. **101**, 205—210, 1885.
126. H. Becquerel, C. R. **102**, 106—110, 1886.
127. Derselbe, Ann. ch. phys. (6) **14**, 170—257, 1888.
128. N. Bjerrum, Ztschr. f. phys. Chem. **59**, 336—383, 1907.
129. A. E. Bostwick, Sill. Journ. **37**, 471—473, 1899.
130. H. Bremer, Einfluß der Temperatur gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben. Dissertation Erlangen 1890.
131. R. Bunsen, Lieb. Ann. **131**, 255—256, 1864.
132. Derselbe, Pogg. Ann. **128**, 100—108, 1866.
133. H. Burger, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1876—1878, 1873.
134. F. Claes, Wied. Ann. **3**, 389—414, 1878.
135. A. Colson, C. R. **140**, 42—44, 372—374, 1451—1454; **141**, 108—110, 331—333, 1024—1027; **142**, 402—404; **144**, 79—81, 206—208, 325—326, 637—639.
136. de Coppet, Ann. chim. phys. (4) **23**, 386, 1871.
137. E. Deussen, Wied. Ann. **66**, 1128—1148, 1898.
138. F. G. Donnan, Nature **54**, 55, 1896.
139. J. M. Eder, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904. Abschnitt III, 26—40.
140. E. Ferrero und M. Nozari, Atti di Torino **40**, 341—350, 1905.
141. W. Feußner, Referat in Ztschr. f. Chem. N. F. **1**, 448, 1865.
142. J. Formánek, Ztschr. f. Farben- u. Textil-Chemie **1**, 289—295, 329 bis 333, 1902, sowie Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin 1900.
143. J. H. Gladstone, Phil. Mag. (IV) **14**, 423—426, 1857.
144. A. Hagenbach, Pogg. Ann. **141**, 245—275, 1870.
145. A. Heiduschka, Arch. Pharm. **244**, 569, 1906.
146. E. J. Houston, Chem. News **24**, 177—182, 1871.
147. E. Jost, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4327—4330, 1906.
148. G. J. Katz, Dissertation. Erlangen 1898. Ref. in Fortschritte der Physik **54**, (II), 59, 1898.
149. E. v. Kazay, Pharm. Post **40**, 531—533, 1907.
150. O. Knoblauch, Wied. Ann. **54**, 193—220, 1895.
151. I. Koppel, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3738—3748, 1906.
152. G. Kraus, Berzelius Jahresber. 1873, 154.
153. G. Krüß, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1243—1249, 1882.
154. G. Krüß u. H. Krüß, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 104—125, 1892.
155. A. Kundt, Pogg. Ann. Jubelband 615—624, 1874.
156. Derselbe, Wied. Ann. **4**, 34—54, 1878.
157. F. v. Lepel, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1146—1151, 1878.
158. H. Ley, Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 77—84, 1897.
159. E. Lommel, Pogg. Ann. **143**, 656—657, 1871.

160. R. Lorenz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3308—3311, 1907.
161. F. Melde, Pogg. Ann. **124**, 91—93, 1865.
162. J. B. Messerschmidt, Wied. Ann. **25**, 655—675, 1885.
163. E. L. Nichols u. M. C. Spencer, Phys. Review **2**, 344—360, 1895.
164. J. Olie, Ztschr. f. anorg. Chem. **51**, 29—70, 1906.
165. W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871.
166. E. Raehlmann, Verh. phys. Ges. **5**, 330—340, 1903.
167. T. W. Richards u. F. Bonnet, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 29—51, 1904.
168. H. Schiff, Lieb. Ann. **110**, 203—208, 1859.
169. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **55**, 129—163, 1852, von Seite 135 an.
170. A. Schuster, Brit. Ass. Report 1882, 120—143.
171. J. Stark, Göttinger Nachr. 1905. Heft 5.
Derselbe, Ann. d. Phys. **21**, 401—456, 1906.
Derselbe, Phys. Ztschr. **7**, 249—256, 355—361, 1906.
J. Stark u. K. Siegl, Ann. d. Phys. **21**, 457—461, 1906.
—, W. Hermann u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462—469, 1906.
— u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 470—482, 1906.
172. F. Stenger, Wied. Ann. **33**, 577—586, 1888.
173. H. W. Vogel, Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 976—979, 1874.
174. Derselbe, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 913—920 u. 1363—1371, 1878.
175. C. Auer v. Welsbach, Wien. Sitzungsber. **92** (II), 317—331, 1885.
176. A. Werner u. Al. Gubser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1579—1604, 1901.
177. Dieselben, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1823—1830, 1906.
178. W. Wernicke, Pogg. Ann. **155**, 87—95, 1875.
179. E. Wolchonsky, Ref. in Fortschr. d. Phys. **54** (II), 58, 1898.
180. A. Benrath, Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 328—332, 1907.
181. G. Carrara u. A. Minozzi, Gazz. chim. ital. **27** (II), 455, 1897.
182. H. C. Jones, Hydrates in Aqueous Solution. Washington 1907.
183. B. E. Moore, Phys. Review **23**, 321—357, 1906.

Einfluß des Aggregatzustandes.

Die Frage, ob feste Substanzen dasselbe Absorptionsspektrum besitzen wie ihre Lösungen, muß im allgemeinen verneinend beantwortet werden. Das zur Verfügung stehende Versuchsmaterial ist wenig reichhaltig, was durch die Schwierigkeit der Messungen leicht eine Erklärung findet. Wir wollen zuerst die experimentell ermittelten Tatsachen anführen und dann zu allgemeinen Besprechungen übergehen. Lommel[159]) stellte sich einige Lösungen von Gelatine und verschiedenen Farbstoffen dar, ließ diese dann eintrocknen und untersuchte die Absorption von dünnen Scheiben, wobei er zu dem Schluß kam, was auch später Stenger[172]) bestätigte, daß solche gefärbte Gelatine dieselbe Absorption ausübt wie die wäßrige Lösung der in ihnen enthaltenen Farbstoffe. Aber in Anbetracht der Tatsache, daß solche

Gelatineblättchen noch eine beträchtliche Menge Wasser enthalten, beweisen diese Versuche eigentlich nichts. Wernicke[178]) machte quantitative Bestimmungen am Fuchsin und fand dabei, daß der Extinktionskoeffizient des festen Salzes von dem der alkoholischen Lösung verschieden sei.

Eine ganze Reihe Versuche hat Vogel[174]) angestellt, aber größtenteils mit organischen Farbstoffen, die mit Paraffinwachs zusammengeschmolzen waren. Nach dem Erstarren wurden dünne Schichten des Wachses geschnitten und auf ihre Absorption untersucht. Im allgemeinen wurden für diese Paraffinschichten andere Absorptionsspektren erhalten als für die zumeist alkoholischen Lösungen. Von den anorganischen Salzen untersuchte Vogel u. a. Kupfersulfat, Kaliumpermanganat, sowie den grünen und den violetten Chromalaun. Beim Kupfersulfat war das Spektrum des festen Salzes mit dem der wäßrigen Lösung identisch, was gut mit der zuerst von Ostwald und öfters im ersten Teil dieses Berichtes ausgesprochenen Vermutung übereinstimmt, daß das undissoziierte Kupfersulfat fast dieselbe Absorption ausübt wie das Kupferion. Bei dem Kaliumpermanganat und den beiden Chromalaunen waren die Spektren verschieden.

Dasselbe Resultat erhielten Böhlendorff[8]) und Lapraik[55]) für diverse Chromoxalate.

Kraus[152]) meinte, daß das Chlorophyll im festen Zustande dasselbe Spektrum zeigt wie in alkoholischer Lösung. Mit diesem Körper sind noch von verschiedenen anderen Forschern eine Reihe Versuche angestellt worden, die uns aber nicht aufzuhalten brauchen, da wir es hier hauptsächlich mit anorganischen Körpern zu tun haben.

Sabatier[93]) konstatierte, daß bei den Bichromaten das feste Salz dasselbe Spektrum zeigt wie die wäßrige Lösung. Folgende kleine Tabelle gibt die für das Kaliumsalz gewonnenen Zahlen wieder. Sie beziehen sich auf den aus der Formel $J = J_0 a^l$ berechneten Transmissionskoeffizienten.

λ	a (fest)	a (Lösung)
545	0,005	0,005
548	0,03	0,024
555	0,15	0,143
562	0,352	0,36
569	0,63	0,631

Von den Beobachtern, die sich mit den Uransalzen beschäftigt haben, sind hauptsächlich Becquerel und Morton und Bolton zu

nennen. Aus dem von diesen Forschern gelieferten zahlreichen Versuchsmaterial wollen wir folgendes herausgreifen.

Uranoxydulsalze. E. Becquerel[125]) hat für Chlorid und Sulfat das Spektrum des festen Salzes mit dem der wäßrigen Lösung verglichen und erhebliche Abweichungen gefunden.

Uranoxydsalze. Diese Gruppe ist viel häufiger untersucht worden als die Oxydulsalzgruppe, doch stimmen die Messungen verschiedener Autoren schlecht miteinander überein. Nach Morton und Bolton[70]) ist das Spektrum des festen Sulfats mit dem seiner Lösung fast identisch. Ferner fanden sie, daß, obgleich verschiedene Doppelsulfate in Lösung dasselbe Spektrum liefern, die Spektren der festen Salze nicht unbedeutend voneinander abweichen. Andere von ihnen gewonnenen Resultate sind folgende.

Das feste Natriumdoppelkarbonat gibt ein anderes Spektrum als die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze. Das feste Chlorid gibt sechs Streifen, während die Lösung nur vier aufweisen soll. Deußen[137]) dagegen findet für die Lösung zehn Absorptionsstreifen. H. Becquerel[127]) fand das Spektrum des festen Salzes verschieden je nach der kristallographischen Richtung des eintretenden Lichtes. Es hat wenig Wert, weitere Resultate anzuführen, da sie untereinander nur schlecht übereinstimmen. Offenbar hängt das Spektrum der Lösung sehr von der Konzentration ab und darüber wird öfters gar nichts angegeben.

Die seltenen Erden haben auch Veranlassung zu vielen Untersuchungen gegeben, doch sei für die Zusammenstellung der verschiedenen Resultate auf das Handbuch von Kayser, Bd. III, S. 427—453, verwiesen. Bemerkt möge nur werden, daß schon Bunsen[132]) im Jahre 1866 gefunden hat, daß das Spektrum des festen Didymsulfats mit dem seiner Lösung nicht identisch sei.

Aus dem Gesagten geht ohne weiteres hervor, wie ungenügend die vorhandenen Versuchsresultate sind. Der einzig richtige Weg, der aber scheinbar nie eingeschlagen worden ist, um brauchbare Resultate zu erhalten, ist wohl der, daß man den allmählichen Übergang zwischen sehr konzentrierten Lösungen und dem festen Zustand, unter besonderer Berücksichtigung der Schichtendicke, sorgfältig untersucht. Erst dann kann man sich über das Verhalten des Absorptionsspektrums bei festen Körpern und deren Lösungen äußern und Versuche nach dieser Richtung dürften sehr willkommen sein.

Eine sehr seltsame und bis jetzt nicht aufgeklärte Erscheinung bei einigen seltenen Erden ist die, daß, während feste Körper im

glühenden Zustand kontinuierliche Spektren liefern, aus denen man vermittels der neueren Strahlungsgesetze, durch Bestimmung der Wellenlänge der maximalen Strahlungsintensität, die Temperatur des glühenden Körpers berechnen kann, diese besonderen Erden ein diskontinuierliches Spektrum geben, welches dem Absorptionsspektrum der Lösung identisch oder jedenfalls sehr ähnlich sein soll. Das fand zuerst Bunsen[131]) an dem Didym und Bahr[122]) an der Erbinerde. Letztere Erde wurde dann ausführlich von Bahr und Bunsen[123]) zusammen untersucht. Von den neueren Untersuchungen über diese Frage sei nur die Arbeit von Auer[175]) erwähnt, der fand, daß das Emissionsspektrum des Neodyms mit seinem Absorptionsspektrum identisch sei. Das Nähere sehe man bei Kayser (loc. cit., S. 450—453). Eine Zeichnung der Emissionsspektren des Neodym- und Erbiumoxyds gibt Baur[124]), Spektroskopie und Kolorimetrie 1906, S. 24. Die Erklärung dieser Erscheinung steht, wie gesagt, noch aus. An eine wirkliche Verdampfung der Erden ist kaum zu denken, da die erhaltenen Emissionsspektren nicht die geringste Ähnlichkeit mit den Bogen- resp. Funkenspektren aufweisen. Den Gegnern der Dissoziationstheorie macht die Farbe der festen Salze besondere Schwierigkeiten, worauf schon im ersten Teil dieses Berichtes verwiesen wurde. Das beruht aber alles auf einem Mißverständnis. So sagt z. B. Kayser*) bei Besprechung der Farbenerscheinungen der Violursäuresalze: „Nun sind die wasserfreien Alkalisalze, in denen von Dissoziation und Anwesenheit von Ionen keine Rede sein kann, ebenso rot gefärbt wie die wäßrigen Lösungen." Als Stütze für die Abwesenheit einer Dissoziation wird gewöhnlich das Ausbleiben einer elektrischen Leitfähigkeit benutzt. Man vergißt aber hierbei, daß das Auftreten einer elektrischen Leitfähigkeit nicht nur das Vorhandensein von Ionen benötigt. Es muß auch die Ionenreibung genügend klein sein, um die Beweglichkeit der Ionen zu ermöglichen. Ist die Reibung so groß, daß sich die Ionen nicht bewegen können, so kann man auch nicht erwarten, daß eine merkliche Leitfähigkeit zu konstatieren wäre. Dieses spezielle Problem ist sehr ausführlich und gewissenhaft von Richard Lorenz in dem dritten Band seiner Monographie über die Elektrolyse geschmolzener Salze behandelt worden und hierauf muß für die näheren Details verwiesen werden. Hier sei nur angeführt, das Lorenz**) zu dem Schluß kommt, „daß es gerechtfertigt ist, auch im schmelzflüssigen wie im festen Zustande die Existenz von Ionen

*) loc. cit. S. 115.
**) loc. cit. S. 291.

anzunehmen." Und später*) sagt er: „Sowohl im festen, wie im schmelzflüssigen Zustande ist elektrolytische Dissoziation anzunehmen bei allen Substanzen, die durch Schmelzen oder durch Auflösung in einem Lösungsmittel zu Elektrolyten werden. Der Dissoziationsgrad dieser Substanzen wird in allen Zuständen ungefähr von der gleichen Größenordnung sein. Die Schmelzung sowohl wie die Auflösung bewirken im wesentlichen nichts anderes als eine Änderung der Ionenbeweglichkeit." Diese Sätze sind nicht einfach Hypothesen, die nicht näher geprüft werden, sondern es werden Berechnungen ausgeführt, die die obige Annahme im vollsten Sinne unterstützen. Vor kurzem hat Arndt[121]) zeigen zu können geglaubt, daß die einwertigen Salze im geschmolzenen Zustand vollständig dissoziiert sind, da bei diesen die Leitfähigkeit der in flüssigem Borsäureanhydrid gelösten Salze für alle Konzentration der Zähigkeit proportional ist. Wie aber Lorenz[160]) richtig hervorhebt, ist diese Tatsache nur ein Beweis dafür, daß der Dissoziationsgrad bei verschiedenen Konzentrationen derselbe ist, und nicht, daß er der Einheit entspricht.

Eine andere Frage, welche wir hier zu beantworten haben, ist die über das Verhältnis des Absorptionsspektrums einer verdünnten Lösung zu dem Emissionsspektrum des gelösten Körpers im Dampfzustand. Böhlendorff[8]), wie schon im ersten Teil erwähnt (S. 447), war wohl der erste, der auf diese Frage aufmerksam gemacht hat. Er schrieb in seiner Dissertation folgendes: „Unter der Annahme, daß überhaupt eine Dissoziation in Ionen stattfindet, müßte dies sich dadurch zu erkennen geben, daß die Spektren beim Verdünnen sich fortgesetzt ändern und sich eventuell mehr und mehr denjenigen der Gase nähern, d. h. sich in Linienspektren zu verwandeln suchen." Böhlendorff scheint demnach schon das im Auge gehabt zu haben, was etwa zwölf Jahre später Stark in seinem Buche „Die Elektrizität in Gasen"**) schärfer ausgesprochen hat. Er sagte: „In elektrisch leuchtenden Gasen lassen sich zwei Arten von Spektren beobachten, das Linien- und das Bandenspektrum. Nach dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial läßt sich nichts Sicheres über die Träger dieser zwei Spektren aussagen. Man kann lediglich folgende Vermutung als wahrscheinlich aussprechen. Das Linienspektrum ist dem positiven Atomion als Träger zuzueignen, das Bandenspektrum dem neutralen Molekül," und später***) sprach er die weitere Vermutung aus, daß „bei

*) loc. cit. S. 297.
**) S. 446.
***) Ebenda S. 457.

den Kanalstrahlen, die ja positiv geladen sind, eine Verschiebung oder Verbreiterung der Spektrallinien gemäß dem Dopplerschen Prinzip" sich beobachten lassen könnte. Beide Vermutungen hat er dann durch den Versuch bestätigt.[171]) Es herrscht somit kein Zweifel mehr, daß das positive Natriumion z. B. die bekannte Hauptserie und zwei Nebenserien verursacht.*) Man könnte dann erwarten, daß das Absorptionsspektrum einer Natriumsalzlösung in einem gewissen Zusammenhang mit diesem Emissionsspektrum der Natriumionen stehen würde. Das Lösungsmittel könnte vielleicht durch Dämpfung die Linien zu Banden verbreitern und vielleicht ein wenig nach Rot verschieben, aber das ist alles.

Nun existiert aber in der Tat nicht der geringste Zusammenhang zwischen dem Absorptionsspektrum einer elektrolytisch dissoziierten Salzlösung und dem Emissionsspektrum der positiven Atomionen des gelösten Metalls. Warum dieser Mangel an Übereinstimmung? Die Antwort dürfte eine ziemlich einfache sein.

Die Gasspektren bestehen aus feinen Linien; bei erhöhtem Druck werden diese Linien verschwommen. Die Emissionsspektren von Molekeln sind Bandenspektren, und obgleich diese Banden bei genügendem Auflösungsvermögen Regelmäßigkeiten in ihrem Bau aufweisen, haben sie bei ungenügender Dispersion ein verschwommenes Aussehen, was besonders bei hoher Temperatur zum Vorschein kommt. Die Absorptionsspektren sind immer (ausgenommen die seltenen Erden, die auch andere Eigentümlichkeiten aufweisen. Vgl. oben) verschwommen. Es wird auch jetzt allgemein angenommen, daß die Ionen in Lösung mit dem Lösungsmittel verbunden sind (vgl. z. B. Abegg[117]) und Baur[5]), d. h. in Wirklichkeit Komplexe sind und demnach ist kaum zu erwarten, daß diese Ionen, welche sich in der Lösung befinden, ein einfaches Linienspektrum liefern können. Sie sind eben von den Gasionen ganz verschieden und man kann auch umgekehrt schließen, daß die Nichtübereinstimmung des Absorptionsspektrums eines Ions mit dem Emissionsspektrum desselben Ions im Gaszustande einen Beweis für die Verschiedenheit der Ionen in den beiden Zuständen liefert, und ferner, daß das Aussehen der Absorptionsspektren die Vermutung nahe legt, daß die Ionen in Lösung nicht einfache Ionen sind, sondern daß diese mit dem Lösungsmittel verbunden sind und demnach einen

---

*) Eine gute Zusammenstellung der Arbeiten von Stark und seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiet befindet sich in einem in der Naturwissenschaftlichen Rundschau (22, Nr. 8, 9, 10, 1907) erschienenen, von Max Iklé verfaßten Sammelreferat, worauf besonders verwiesen sei.

komplizierten Bau besitzen. Wir sehen also, daß auf diesem Gebiet — Einfluß des Aggregatzustandes auf die Lichtabsorption — noch viel zu machen ist und daß es sicher eine dankbare Arbeit wäre, einige Versuche nach diesen Richtungen hin auszuführen. Ohne solche Versuche läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes über den Zusammenhang der Absorptionsspektren eines Körpers im festen und im gelösten Zustande sagen. Wir haben das Gebiet hier kurz behandelt, nur um auf diesen Mangel an zuverlässigen Versuchsresultaten aufmerksam zu machen.

Einfluß der Temperatur.

Im Gegensatz zu dem in dem vorigen Kapitel behandelten Thema liegen über den Einfluß der Temperatur viele Arbeiten vor, aber immerhin haben die Beobachter im allgemeinen wenig systematisch gearbeitet. Der erste, der den Einfluß der Temperatur auf Lösungen untersuchte, war wohl Schönbein.[169]) Er fand, daß Lösungen von $FeCl_2$ resp. $Fe(NO_3)_2$ bei 0^0 farblos, bei 20^0 hellgrün, bei 50^0 dunkelgrün gefärbt waren. Bei -50^0 war eine Lösung von $KMnO_4$ nur noch hellrot gefärbt und bei -100^0 war sie farblos. Lösungen von Chromaten und Bichromaten verloren bei niedriger Temperatur auch ganz beträchtlich an Farbe. Der nächste, der sich mit dem Thema befaßte, ist Gladstone[143]), und dieser hat eine große Reihe Untersuchungen ausgeführt, auf deren Einzelheiten wir jedoch nicht einzugehen brauchen. Die allgemeinen Resultate, zu denen er gelangte, sind wie folgt: Das Absorptionsvermögen wird durch Temperaturerhöhung gesteigert und manchmal findet auch eine Veränderung im Charakter der Absorption statt. Solche Veränderungen sind nie permanent und beim Abkühlen entsteht wieder der ursprüngliche Zustand. Es kann also keine permanente chemische Veränderung durch Erwärmen stattgefunden haben.

Schiff[168]) untersuchte 40 bis 50 Salzlösungen und fand, daß mit nur wenigen Ausnahmen die Absorption bei steigender Temperatur zunahm. Interessant ist der Schlußsatz der Schiffschen Abhandlung, welcher lautet: „In bezug auf die vergrößerte Farbenintensität erhitzter Lösungen mag noch bemerkt werden, daß sich dieselbe nach der atomistischen Anschauungsweise von der Natur der Lösungen nicht erwarten ließe. Nach der atomistischen Betrachtungsweise müßten sich die in Lösung befindlichen Atome bei höherer Temperatur mehr auseinander entfernen, der gleiche Raum müßte weniger färbende Atome enthalten, und es wäre eher eine Verminderung der Farbenintensität vorauszusehen, während doch das Experiment gerade das Gegenteil ergibt."

Feußner[141]) fand auch, daß die Absorption bei steigender Temperatur zunimmt und daß in manchen Fällen (z. B. bei $CoCl_2$) auch eine Verschiebung der Streifen nach Rot hin zu konstatieren ist. Dasselbe Resultat erhielt auch Melde[69]) für K_2CrO_4, $FeCl_3$ und Pikrinsäure, während bei Fuchsin, Karmin und Anilinblau keine Veränderung stattfand.

Houston[146]) untersuchte ca. 15 Salze und kam zu demselben Schluß über die Richtung der Verschiebung.

Morton und Bolton[70]) fanden bei verschiedenen Uransalzen eine Veränderung der Absorption bei steigender Temperatur, nur bei dem Uransulfat und dessen Doppelsalz mit Natriumsulfat soll die Absorption dieselbe geblieben sein.

Der Holländer Hiebendaal[40]), dessen Abhandlung wir im ersten Teil dieses Berichtes besprochen haben, hat den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption auch an vielen Salzen untersucht. Seine Resultate faßt er wie folgt zusammen: „Als algemeenen Regel te dezen opzigte kunnen wij stellen dat over de banden bij temperatuursverhooging de absorptie vermindert, terwyl zij aan de grenzen van het spectrum vermeerdet.“ In verschiedenen Lösungsmitteln sind die durch Temperaturerhöhung verursachten Veränderungen verschieden.

Eine ausführliche quantitative Untersuchung hat Bremer[130]) als Dissertation veröffentlicht. Einen Auszug haben die beiden Krüß[154]) in der Zeitschr. f. anorg. Chemie gegeben. Es wurden 25 Salze — teils organische und teils anorganische — der Prüfung unterworfen und in den meisten Fällen verschob sich das Maximum der Absorption nach dem roten Ende des Spektrums hin. Demnach müßte das Absorptionsverhältnis an irgendeiner Stelle des Spektrums eine Änderung erleiden. „Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines im Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der Absorptionsflüssigkeit nach Rot, so wird die Messung der übrig bleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine größere Lichtabsorption sich geltend machen als bei niederer Temperatur und es muß in diesem Falle der gefundene Wert für die übrig bleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.“

Die älteren Arbeiten wären hiermit abgeschlossen und wenn die darin enthaltenen experimentellen Tatsachen auch einigen Wert haben dürften, so ist ihnen doch fast nie eine theoretische Erklärung bei-

gefügt und wo auch ein Autor theoretische Spekulationen macht, sind diese meistens als verfehlt zu bezeichnen. So z. B. Ackroyd[118]), der meinte, daß alle Farbenänderungen durch die Annahme von atomistischen oder molekularen Bewegungen erklärt werden können und Wolchonsky[179]), der die Verschiebung durch Anwendung des Dopplerschen Prinzips erklären will.

Sehr ausführlich hat Hartley[35]) dieses Thema behandelt. Wir haben aber schon im ersten Teil dieses Berichts (S. 470—473) Hartleys Theorien besprochen und dürfte eine weitere Besprechung an dieser Stelle überflüssig sein. Ref. möchte nur noch bemerken, daß er aus den Arbeiten von Hartley nie ganz klug geworden ist, trotzdem er sie eingehend studiert hat. Es ist fast unmöglich, ein Referat darüber zu erstatten und mögen Interessenten auf die Originale verwiesen werden.

Liveing[58]) hat den Einfluß der Temperatur (20°—97°) auf *Di*- und *Er*-Salzlösungen untersucht und fand dabei, daß eine Erhöhung der Temperatur die Banden mehr diffus macht. Die Intensität wird dabei nicht vermehrt, sondern vielmehr vermindert. Auch seine Theorie ist höchst phantastisch, wie Langlet[54]) gezeigt hat, und ganz unhaltbar.

Eine experimentell ziemlich genaue Arbeit haben Nichols und Spencer[163]) ausgeführt. Sie haben die von ihnen untersuchten Lösungen in vier Klassen eingeteilt und zwar:

1. Solche, die beim Erwärmen eine Veränderung in ihren Spektren erleiden, z. B. Kalium-Bichromat und Ammoniumkobaltsulfat.

2. Solche, bei denen solche Veränderungen an nur einzelnen Teilen der Spektren auftreten, z. B. K_2CrO_4, $Na_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$.

3. Solche, bei denen die Temperatur ohne Einfluß auf die Absorption ist, z. B. H_2O, $NiSO_4$, $NaNO_3$.

4. Solche, bei denen beim Erwärmen eine dauernde Veränderung stattfindet, z. B. $CuAc_2$, $FeCl_3$, $KMnO_4$.

Die Resultate der Beobachtungen wurden in Kurven niedergelegt; doch ist hierzu zu bemerken, wie Kayser (l. c. S. 106) hervorhebt, daß es sehr darauf ankommt, an welcher Stelle des Spektrums die Verf. gemessen haben. Denn wenn die Messung gerade an dem Rande einer Bande ausgeführt wurde, so kann, wenn sich die Bande beim Erwärmen verschiebt, eine bedeutende Zunahme resp. Abnahme in der Durchlässigkeit stattfinden. Demzufolge hat es wenig Wert, auf diese sonst sorgfältige Arbeit näher einzugehen. Ley[158]) hat die Farbenänderungen von Kupferchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln —

Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin — und bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gleichzeitig auf physikalisch-chemischem Wege den Zustand der Substanz in der betreffenden Lösung erforscht und hier liegt der Hauptwert der ganzen Arbeit.

Bekanntlich wandelt sich die blaue Lösung beim Erwärmen in grün um und zwar ist die Temperatur, bei welcher diese Umwandlung stattfindet, um so niedriger, je größer die Konzentration. Für $v = 0,5$ war die Temperatur, bei welcher die Lösung deutlich grün wurde, 45^0 und für $v = 0,6$, 60^0. Auch die alten Versuche von de Coppet[136]) bestätigen dies. Seine Resultate kann man etwa folgendermaßen tabellarisch zusammenstellen:

Gehalt an $CuCl_2 . 2H_2O$	Erstarrungspunkt	Temp.	Farbe
60 T. auf 100 T. H_2O	—	$+21,5^0$	grün
		$\pm 0^0$	blaugrün
		-23^0	blau
40 T. auf 100 T. H_2O	$-14,5^0$	$+21,5^0$	grün
		$\pm 0^0$	grünlichblau
		-14.5^0	blaugrün
18,5 T. auf 100 T. H_2O	$-6,4^0$	$+50^0$	rein grün
		$+24^0$	grünlich
		$+10,5^0$	blaugrün
		$-6,4^0$	blau
Nicht angegeben	$-2,8^0$	$+65^0$	grün
		$+45^0$	grünlichblau
		$+35^0$	blaugrün
		$+5^0$	blau

Die Erklärung hierfür ist die, daß die Dissoziation bei steigender Temperatur abnimmt und daß demgemäß die Farbe sich wieder von der des Kupferions — blau — in die des $CuCl_2$-Moleküls — grün — umwandelt. Diese Abnahme der Dissoziation bei steigender Temperatur ist eine fast allgemeine Eigenschaft der Elektrolyte und es möge hier sofort darauf hingewiesen sein, daß eine Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur absolut kein Beweis für die Zunahme der Dissoziation ist, da die Ionenreibung unter diesen Umständen gewöhnlich schneller zunimmt wie die Leitfähigkeit. Demzufolge ist der Schluß von Kayser (l. c., S. 122, Fußnote 1), daß die Dissoziation in Didymlösungen zunimmt, weil die Leitfähigkeit zunimmt, falsch.

Durch ähnliche Betrachtungen, wie die obigen, erklärte Ley auch die Erscheinungen in den anderen Lösungsmitteln, wobei manchmal

Polymerisation resp. die Bildung von Komplexen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz stattfand.

Hieraus ist leicht verständlich, daß in den Fällen, z. B. Eisenrhodanid, wo das undissoziierte Molekül eine größere Lichtabsorption als das Ion ausübt, die Zunahme der Absorption mit steigender Temperatur eine erste Erklärung finden kann. Daß aber in vielen Fällen eine solche einfache Erklärung nicht ausreichen kann, ist besonders bei den Kobaltsalzen ganz sicher und eben hierüber hat uns die schöne Arbeit von Donnan[19]), die wir im ersten Teil ausführlich besprochen haben und die Kayser in seinem großen Handbuch nur kurz in einer Fußnote (S. 409) erwähnt, Aufschluß gegeben. Für das Nähere soll auf den ersten Teil dieses Berichtes (S. 474—477) verwiesen werden, da zu dem an jener Stelle schon Gesagten nichts weiter zuzufügen ist.

Das Verhalten einiger alkoholischer Lösungen bei tiefer Temperatur — flüssige Luft — hat Heiduschka[145]) untersucht. Er fand, daß die Lösungen von Chrysoidin, Bismarckbraun und Biebricher Scharlach keine Veränderung, während die Lösungen von Pikrinsäure und Aurin eine Abnahme der Farbenintensität zeigten. Ferner wird eine Lösung von Kaliumferrocyanid beim Abkühlen in flüssiger Luft hellgelb. Die Arbeit enthält rein qualitative Beobachtungen, auf die näher einzugehen keine Veranlassung vorliegt.

Wir kommen nun zu den Chromsalzen, die ja bekanntlich bei Temperaturerhöhung bedeutende Farbenunterschiede aufweisen. Im allgemeinen kann man sagen, daß violette Lösungen beim Erwärmen grün werden und durch die neueren Forschungen auf diesem Gebiete herrscht bei jeder Temperatur zwischen violetten und grünen Modifikationen Gleichgewicht, welches sich bei steigender Temperatur zugunsten der grünen Form verschiebt. Wir wollen nun auf die diesbezüglichen Abhandlungen näher eingehen, da sie auch Aufschluß geben über den außerordentlich großen Mangel an Übereinstimmung unter den älteren Beobachtungen über die Lichtabsorption der Chromsalze, auf welchen Mangel schon im ersten Teil aufmerksam gemacht wurde (vgl. S. 445—446).

Den ersten ernsten Versuch, die Farbenverhältnisse der Chromsalze zu erklären, haben Werner und Gubser[176]) gemacht. Sie haben sich dabei mit dem Chlorid beschäftigt und gefunden, daß es zwei isomere Hexahydrate gibt und ferner noch grüne Hydrate mit 4 und 10 Mol Wasser.

Das violette ist bei niedriger Temperatur das beständigere, während bei höherer Temperatur die Beständigkeit zugunsten des grünen aus-

fällt und durch Leitfähigkeitsbestimmungen konnte die Umwandlung der einen Modifikation in die andere verfolgt werden. Es ergab sich noch, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bei abnehmender Temperatur bedeutend kleiner wird. Durch Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Gefrierpunktsmethode sowie durch Versuche über die Fällbarkeit des Chlors mit Silbernitrat konnte festgestellt werden, daß das violette Hexahydrat in vier Ionen und das grüne in zwei Ionen zerfällt, was durch folgende Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt:

Violettes Salz $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$,

grünes Salz $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$.

Die anderen grünen Salze verhalten sich in Lösung wie das Hexahydrat; es schreibt ihnen Werner[177]) folgende Konstitutionsformeln zu:

Tetrahydrat $[Cr(OH_2)_4 \cdot Cl_2]Cl$,

Hexahydrate $[Cr(OH_2)_4 \cdot Cl_2(OH_2)_2]Cl$,

Dekahydrat $[Cr(OH_2)_8 \cdot Cl_2(OH_2)_2]Cl$,

d. h. daß das gesamte Wasser im Chromkomplexe sitzt. Es wäre demnach auch sehr interessant, die Absorptionsspektra der Lösungen dieser drei grünen Salze unter denselben Versuchsbedingungen zu untersuchen.

Man vergleiche noch folgende Seiten — 136 und 169—170 — in Werners zusammenfassender Schrift „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905".

Interessant ist noch das von Werner[176]) beobachtete Verhalten des violetten Chromchlorids gegen Aceton. Übergießt man das Salz mit Aceton und schüttelt, so bleibt zunächst das Lösungsmittel farblos, wird aber dann langsam grün und schließlich löst sich das ganze Salz unter Bildung einer grünen Lösung auf. Wir haben hier scheinbar ein Beispiel, wo durch Entfernung des einen sich im Gleichgewicht befindlichen Körpers, dieser Körper (das grüne Chromchlorid) fortwährend neu gebildet wird, bis die Umwandlung vollständig vor sich gegangen ist.

Eine ausführliche Abhandlung über die Umwandlungen der Chromchloride hat Olie[164]) veröffentlicht. Bei 25^0 dauert es ca. 2 Wochen bis das Gleichgewicht in verdünnten Lösungen erreicht ist, während bei den konzentrierten Lösungen ca. 3—4 Wochen verlaufen. Er hat das Gleichgewicht von beiden Seiten aus untersucht. Bei steigender Verdünnung schreitet das Gleichgewicht nach der Seite der violetten Modifikation hin, so daß bei einem Gehalt von weniger als 10 Proz. fast nur diese Form vorhanden ist, während in ca. 50prozentiger, Lösung ca. $^1/_3$ des gelösten Salzes in den grünen Zustand übergegangen

ist. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht bekanntlich nach der Seite der grünen Modifikation und wie Versuche bei 84^0 und 100^0 zeigten, ist der Endzustand da in ca. 2 Tagen erreicht. Die Versuche von Werner mit Aceton wurden im allgemeinen bestätigt und dabei auch gefunden, daß die erwähnten Erscheinungen bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel noch ausgeprägter werden. Auf die vielen Einzelheiten der Arbeit können wir hier nicht eingehen, da dies uns zu weit führen würde. Die Chromsalze werden in Lösung alle hydrolytisch gespalten; Bjerrum[128]) hat diese Tatsache näher untersucht. Er fand dabei, daß die Hydrolysenkonstante des violetten Salzes unter der Annahme, daß die Hydrolyse nach dem Schema

$$CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$$

verläuft, den Wert $K = 0{,}90 \cdot 10^{-4}$ bei 25^0 hat. Die Konstante des grünen Salzes ergab sich zu $K = 4 \cdot 10^{-6}$ bei 25^0. Da aber die grünen Lösungen unbeständig sind, so ist diese Zahl etwas unsicher.

Nach Bjerrum geht die Umwandlung des grünen Salzes in das violette stufenweise vor sich, etwa wie folgt:

$$[Cr^{Cl_2}_{(OH_2)_4}]Cl \longrightarrow [Cr^{Cl}_{(OH_2)_5}]Cl_2 \longrightarrow [Cr(OH_2)_6Cl_3.$$

Die Reaktion wird durch Säuren, d. h. durch $H^{\cdot}$-Ionen katalytisch verzögert. Auch auf diese interessante Abhandlung näher einzugehen, muß verzichtet werden. Das Gleichgewicht zwischen grünem und violettem Chromsulfat haben Richards und Bonnet[167]) untersucht. Bei 30^0 geht die Umwandlung so langsam, daß es einige Monate dauert, bis zwei Lösungen — die eine grün und die andere violett — identisch geworden sind. Die grüne Lösung invertiert bei 17^0 Rohrzucker etwa zwölfmal so schnell als die violette, was durch den verschiedenen Hydrolysengrad verursacht wird. Natürlich handelt es sich dabei um eine durch Kochung der violetten Lösung frisch bereitete grüne Lösung.

Auf die verschiedenen Arbeiten von Colson[135]) über Chromsalze sei hier nur verwiesen. Sie enthalten für unser Thema wenig Brauchbares und beschäftigen sich hauptsächlich mit der Art und Weise, auf welcher das SO_4-Radikal in den Sulfaten gebunden ist. Zu bemerken ist aber, daß auch das Licht einen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit zu haben scheint, da z. B. eine Lösung von violettem Chromacetat, im Dunkeln gehalten, violett bleibt, während sie, dem Licht ausgesetzt, grün wird.

Um über die Rolle, welche die Wassermoleküle in den Chromchloriden spielen Aufschluß zu erhalten haben Werner und Gubser[176])

Molekulargewichtsbestimmungen nach den Gefrier- und Siedepunktsmethoden ausgeführt. Das grüne Salz wurde in Wasser und absolutem Alkohol gelöst und für verschiedene Konzentrationen die Erniedrigung des Gefrierpunkts (Wasser) resp. die Erhöhung des Siedepunkts (Alkohol) ermittelt. Dabei fanden sie für die wäßrige Lösung ein M.-G. des gelösten Körpers von ca. 133, während für die alkoholische Lösung sehr schwankende (230—323) Werte herauskamen, „wahrscheinlich infolge von teilweisem und wechselndem Austritt von Wasser aus dem Chromchloridhydrat". Jost[147]) versuchte dann mittels Methylalkohol zum Ziel zu kommen, was ihm auch einigermaßen gelungen ist. In diesem Lösungsmittel hat das Wasser ein fast normales Molekulargewicht (Mittel aus drei Bestimmungen 20,4 statt 18). Das Molekulargewicht der violetten Modifikation betrug ca. 60, wobei aber die Farbe schon deutlich in grün übergegangen war, während das Molekulargewicht der grünen Modifikation ca. 33 war. Die Versuche wurden auch nach der Siedepunktsmethode ausgeführt, doch wurden noch Leitfähigkeitsbestimmungen gemacht, wobei sich gezeigt hat, daß auch in diesem Lösungsmittel die Leitfähigkeit der grünen Modifikation mit der Zeit zunimmt, während sie bei der violetten Modifikation fast konstant bleibt. Das Resultat der Untersuchung ist, daß in dem grünen Salz das Wasser lockerer gebunden ist wie im violetten.

Noch eine Abhandlung über dieses Gebiet soll hier angeführt werden und zwar die von Koppel[151]) über den Ammonium-Chrom-Alaun. Es wurden Versuche bei 0^0, 30^0 und 40^0 angestellt und gefunden, daß das Gleichgewicht sich bei 0^0 in ca. 2,5, bei 30^0 in ca. 300 und bei 40^0 in ca. 270 Stunden einstellt. Bei 0^0 ist fast nur die violette Form zugegen, daher die kurze Einstellungsdauer, bei 30^0 und 40^0 aber sind beide Formen vorhanden und muß sich die Umwandlung erst vollziehen. Aus Leitfähigkeitsmessungen fand Koppel, daß eine bei 40^0 ins Gleichgewicht gekommene Lösung ca. 48 Proz. grüner Alaun und eine bei 55^0 61 Proz. enthält. Die Konzentration der Lösungen war die einer bei 0^0 gesättigten violetten Lösung, d. h. 3,8 gm Alaun auf 100 gm Lösung. Aus den angeführten Abhandlungen geht sehr deutlich hervor, daß bei Untersuchungen über Absorptionsspektren von Chromsalzen vergleichbare Resultate nur dann erhalten werden können, wenn die Lösungen auch wirklich vergleichbar sind, d. h. man muß vor allem über die Vorgeschichte der Lösungen genau orientiert sein und über die Gleichgewichtszustände genaue Kenntnisse besitzen. Wenn man auch noch bedenkt, daß Hand in Hand mit dem Farbenwechsel auch eine mehr oder weniger starke

Hydrolyse geht, so ist leicht verständlich, wie ein solcher Wirrwarr bei den Beobachtungen über die Chromsalzspektra vorgekommen ist.

Zu erwähnen ist noch, daß Ferrero und Nozari[140]) die Änderung des Absorptionsspektrums des Chromalauns mit steigender Temperatur photometrisch verfolgt haben und zwar wurde das Spektrum zwischen λ 685 und λ 445 bei Temperaturen von 46⁰, 50⁰, 55⁰, 61⁰, 67⁰, 80⁰, 85⁰, 95⁰ und bei Zimmertemperatur gemessen. Aber aus den soeben angeführten Gründen ist diese Arbeit ebensowenig maßgebend wie die älteren, die wir schon im ersten Teil dieses Berichts kennen gelernt haben.

Allgemeine Regeln über den Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum aufzustellen ist unmöglich, da die Verhältnisse für die verschiedenen Substanzen ganz verschieden sind. Man kann nur jeden Fall resp. jede Salzgruppe für sich nehmen und die erhaltenen optischen Resultate mit physikalisch-chemischen verbinden, um vergleichbares und überhaupt brauchbares Material herbei zu schaffen. Es sind aber gerade die gefärbten Salze, die physikalisch-chemisch am verwickeltsten sind und bei diesen eben ist noch viel im Dunkeln.

Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption.

Über den Einfluß des Lösungsmittels liegt eine große Anzahl Arbeiten vor, wir werden jedoch sehen, daß trotzdem definitive Kenntnisse auf diesem Gebiete kaum gewonnen worden sind. Die meisten Abhandlungen beschäftigen sich mit der Kundtschen Regel, die wir gleich kennen lernen werden, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus ist wenig gearbeitet worden. Scheinbar der erste, der sich damit beschäftigt hat, ist Preyer.[165]) Er experimentierte mit dem Blutfarbstoff, die Arbeit war jedoch dem Referent unzugänglich. Kurz danach untersuchte Kraus[152]) den Pflanzenfarbstoff Chlorophyll. Er glaubte zeigen zu können, daß mit steigendem spezifischen Gewicht des Lösungsmittels die Absorptionsstreifen nach Rot rückten, ein Schluß, der jedoch, wie die Versuche anderer Forscher zeigten, falsch ist. Hagenbach[144]) konnte ihn nicht bestätigen, meinte aber, daß zwischen dem Brechungsexponent und der Verschiebung eine Beziehung existieren könnte, was sich aber auch nicht bestätigt hat.

Kundt[155]) wandte sich dann dem Problem zu und zwar auch mit Chlorophyll arbeitend. Er stellte sich eine alkoholische Lösung her und mischte diese der Reihe nach mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Kassiaöl und Schwefelkohlenstoff. Die Verschiebung schien dem Dispersionsvermögen des Lösungsmittels proportional zu sein.

Mit Cyanin wurde dasselbe Resultat gewonnen. In einer zweiten Abhandlung[156]) kamen dann zur Untersuchung außer Chlorophyll und Cyanin Fuchsin, Anilingrün, Eigelb und Chinizarin. Als Lösungsmittel dienten Alkohol, Äther, Aceton, Wasser, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Amylalkohol, Ligroin, Chloroform, Kassiaöl und Schwefelkohlenstoff. Wenn man nun, wie Kundt dies getan, für jeden Farbstoff eine Tabelle aufstellt, in der die Lösungsmittel nach der Verschiebung nach Rot geordnet sind, so erhält man für alle fast dieselbe Reihenfolge. Es sind aber Abweichungen vorhanden und Kundt fand sich genötigt, seine einfache Regel umzuändern und zwar in die folgende ziemlich willkürliche Form: „Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich größeres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem roten Ende des Spektrums näher als bei Benutzung des zweiten." Die Frage ist nun die: „Was heißt ein beträchtlich größeres Brechungs- und Dispersionsvermögen?" Aber selbst wenn man die Frage beantwortet wie man will, so stimmt die Regel doch nicht, wie die Versuche, die wir jetzt anführen wollen, zeigen werden. Und dann darf man auch nicht vergessen, daß die Größe des Brechungsexponenten mit der des Dispersionsvermögens nicht immer Hand in Hand geht.

In demselben Jahr, in dem die zweite Abhandlung von Kundt in Wiedemanns Annalen erschienen ist, aber vor ihr, erschien auch die sonderbare Abhandlung von Claes[134]), sonderbar wegen der darin enthaltenen theoretischen Überlegungen. Experimentell fand er ziemlich dasselbe wie Kundt, indem Eosin, Magdalarot, Cyanin, Chlorophyll, Fuchsin, Chinizarin und Didymium als gelöste Substanzen verwendet wurden. Wir wollen auf die Einzelheiten nicht näher eingehen, sondern nur das Resultat, zu welchem Claes gekommen ist, anführen. Er meinte, daß bei unendlich verdünnten Lösungen die Streifen beträchtlich verschiedene Lagen haben könnten und daß man einen Streifen in absoluter Weise charakterisieren könnte durch eine Wellenlänge λ'_m, die er in einer Lösung von seiner Dispersion haben würde, was ziemlich unverständlich ist. Seine Theorie hat Schuster[170]) sehr scharf kritisiert und der Ref. hat in seiner Monographie über die Lichtabsorption in Lösungen (in der Ahrensschen Sammlung) einen Auszug der Kritik von Schuster gegeben. Es soll daher darauf verzichtet werden, an dieser Stelle den Auszug zu wiederholen.

Becquerel[126]) konnte die Resultate, welche Claes an den Didymlösungen erhielt, nicht bestätigen, aber seine Resultate stimmen wieder

mit denen von Liveing[58]) gar nicht überein. Bei den seltenen Erden ist dies jedoch kaum zu verwundern; wir weisen nur auf die Besprechungen der Arbeiten auf diesem Gebiet, welche im ersten Teil dieses Berichtes angeführt wurden (S. 465—471).

Stenger[172]) untersuchte diverse Lösungen von Eosin, Fluoresceïn und Magdalarot, fand dabei die Kundtsche Regel im großen ganzen zutreffend, meinte aber, daß sie nur gültig ist für solche Lösungsmittel, in welchen das Molekül der gelösten Substanz keine Änderung erfährt, d. h. wenn keine Polymerisation resp. Dissoziation stattfindet.

An zwölf Farbstoffen konnte v. Lepel[157]) die Regel nicht bestätigen und die Versuche von Deußen[137]) mit Uransalzen sind auch nicht zu ihren Gunsten ausgefallen. Für die leichtlöslichen Salze hatte die Regel keine Gültigkeit, für die schwerlöslichen dagegen schien sie zutreffend zu sein. Auch Katz[148]) konnte die Regel im allgemeinen nicht bestätigen. Er untersuchte eine große Reihe Farbstoffe und bestimmte nicht nur die Lage der Streifen, sondern auch ihre Intensität, obgleich von der Intensität in der Kundtschen Regel nichts steht. Formánek[142]) mußte auch die Regel verwerfen, obgleich er sie an mehr als 500 Farbstoffen prüfte.

In allerletzter Zeit hat Helen Schaeffer[95]) die Regel sorgfältig geprüft. Sie arbeitete mit den Nitraten der seltenen Erden Cerium, Neodymium und Didymium und benutzte als Lösungsmittel Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Amyl- und Allylalkohol, Aceton, Glyzerin und Wasser. Die Regel bestätigte sich bei ihren Versuchen nicht und zwar fand sie im allgemeinen gerade das Entgegengesetzte, die Verschiebung nach Rot war am größten für diejenigen Lösungsmittel, die die kleinsten Brechungsexponenten besitzen. Die letzte Arbeit, die wir hier anführen wollen, ist die von v. Kazay.[149]) Er untersuchte die Verschiebung bei Fuchsin, Alkannin, Chlorophyll und Kaliumpermanganat in verschiedenen Lösungsmitteln und fand die Kundtsche Regel bestätigt; die Banden rückten mit steigendem Brechungsexponent nach Rot hin. Immerhin scheinen die Versuche nicht besonders sorgfältig ausgeführt worden zu sein. Auf die der Abhandlung beigegebene theoretische Überlegung kommen wir weiter unten zurück.

Es sind somit fast alle Arbeiten, die sich mit der Kundtschen Regel befaßt haben, angeführt, ausgenommen noch einige über die sensibilisierende Wirkung von Farbstoffen auf photographische Platten. Diese wollen wir noch kurz besprechen, um dann zu der theoretischen Seite überzugehen.

Vogel[173]) fand nämlich, daß die Wellenlänge, für die eine mit

Farbstoff bereitete Platte am empfindlichsten war, mit der Wellenlänge des Maximums des Absorptionsstreifens nicht übereinstimmte, sondern daß sie größer war. Vogel meinte, dies rührte daher, daß die Gelatine als Lösungsmittel im Sinne der Kundtschen Regel wirkte. Eder [139]) hat auch eingehende Messungen über diesen Einfluß gemacht und konnte das Resultat bestätigen. Er sagt*): die Zahlen zeigen:

1. Daß weder das Absorptionsspektrum der alkoholischen noch der wäßrigen Lösung des Farbstoffes oder der trockenen gefärbten Gelatinefolie mit der Lage des photographischen Sensibilisierungsmaximums auf gefärbter Bromsilbergelatine zusammenfällt. Dies ist ein neuer Beweis dieser schon früher als gültig angenommenen Tatsache.

2. Das Sensibilisierungsmaximum des gefärbten Bromsilbers liegt weiter gegen Rot zu als das Absorptionsmaximum irgendeiner der untersuchten Lösungen.

3. Die Dichte des Bromsilbers ($d = 6{,}353$) ist gegenüber jener der Gelatine ($d = 1{,}326$) so groß, daß man wohl die größere Dichte des brechenden Mittels als Grund dieser Verschiebung ansehen kann. Obschon das „Kundtsche Gesetz" sehr viele Ausnahmen zeigt, so ist doch in diesen speziellen Fällen eine große Regelmäßigkeit vorhanden.

Acworth [119]) und Messerschmidt [162]) haben auch auf diesem speziellen Gebiet gearbeitet. Ihre Resultate stimmen teils mit denen von Eder, teils nicht, da aber eine eingehende Besprechung dieses Themas nicht in diesen Bericht hineingehört, so soll davon Abstand genommen werden. Es wurde nur der Vollständigkeit halber darauf aufmerksam gemacht. Obgleich die Kundtsche Regel durch den Versuch nicht allgemein bestätigt werden konnte, hat es nicht an Arbeiten gefehlt, die die Regel theoretisch begründen wollen.

Die Theorie von Claes [134]) haben wir schon besprochen. Sie ist eben als ganz verfehlt zu betrachten und die Kritik, die Schuster [170]) ihr zuteil werden ließ, durchaus berechtigt. Schuster selbst stellt sich die Sache etwa so vor: Die Verschiebung der Streifen wird bedingt erstens durch die Verwandtschaft der gelösten Substanz zum Lösungsmittel und zweitens durch die Ähnlichkeit der Schwingungen. Wenn das Dispersionsvermögen überhaupt in Betracht kommt, so ist dies nur der Tatsache zuzuschreiben, daß die Ätherschwingungen, sowie die des gelösten Körpers durch die Perioden, in denen die Moleküle des Lösungsmittels selbst schwingen können, auf dieselbe Weise beeinflußt werden. Was das aber alles bedeutet, ist nicht klar.

*) loc. cit., S. 38.

Knoblauch[150]) und später Donnan[138]) gehen von der Annahme aus, daß die Absorption als Analogon der elektrischen Resonanz aufgefaßt werden kann und kommen dabei zu einer theoretischen Bestätigung der Regel. Da die Regel nicht stimmt, so muß eben diese Theorie auch verkehrt sein.

v. Kazay[149]) meint, daß man die Regel aus dem Dopplerschen Prinzip ableiten kann. Er gibt auch eine Berechnung an, welche diese Annahme bestätigen soll.

Geht man von der bekannten Formel aus

$$\lambda_1 = \lambda\left((1 \pm \frac{c}{v}\right),$$

wo λ und λ_1 die Wellenlänge der ursprünglichen resp. der verschobenen Linie, v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in der Luft und c die Differenz der verglichenen Geschwindigkeiten darstellen, so erhält man folgendes: In Wasser ist $v_1 = v_{\text{Luft}} \frac{1}{\mu_{\text{Wasser}}}$ und in Alkohol z. B.

$$v_2 = v_{\text{Luft}} \frac{1}{\mu_{\text{Alkohol}}};$$

c ist dann

$$v_1 - v_2 = \left[\frac{1}{\mu_{\text{Wasser}}} - \frac{1}{\mu_{\text{Alkohol}}}\right] v_{\text{Luft}} = \left[\frac{1}{1{,}3336} - \frac{1}{1{,}3654}\right] v_{\text{Luft}}.$$

Für Fuchsin war

$$\lambda_{\text{Wasser}} = 552{,}7,$$
$$\lambda_{\text{Alkohol}} = 559{,}68.$$

Berechnet man λ_{Alkohol} aus λ_{Wasser}, so erhält man

$$\lambda_{\text{Alkohol}} = 552{,}7\left[1 + \left(\frac{1}{1{,}3336} - \frac{1}{1{,}3654}\right)\right]^{*)}$$
$$= 552{,}7\,(1 + 0{,}0175) = 562{,}37.$$

v. Kazay berechnete 559,37 und sagte, dies stimme mit der Theorie genügend überein. Erstens ist aber seine Berechnung falsch und zweitens, wenn man die anderen Resultate auch so ausrechnet, so stimmt die Sache gar nicht. So z. B. ist für Alkannin

$$\lambda_{\text{Äther}} = 564{,}51, \quad \lambda_{CS_2} = 579{,}20.$$

Die Brechungsexponenten sind für Äther 1,3566 und für CS_2 1,6308.

---

*) Die allgemeine Formel für den Doppler-Effekt enthält das ±-Zeichen. v. Kazay wählt einfach das +-Zeichen, da die Verschiebung nach Rot ausfällt. Wäre diese nach Violett gegangen, so hätte er wohl das —-Zeichen angewandt.

Daraus hat Ref. λ_{CS_2} berechnet. Die Rechnung ergab ca. $\lambda = 695$, während der Versuch $\lambda = 579$ lieferte. Also diese Theorie stimmt nicht, was auch a priori zu erwarten war. Auf ähnliche Weise wollte, wie schon bemerkt, Wolchonsky[179]) den Einfluß der Temperatur erklären.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die vorgeschlagenen theoretischen Begründungen der Kundtschen Regel als durchaus mißglückt zu betrachten sind, da sie durch den Versuch nicht bestätigt werden. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet, ist auch nicht zu erwarten, daß eine rein physikalische Theorie ausreichen wird. Es kann ja sein, daß die Schwingungen auf irgendeine Weise gedämpft werden, aber der Hauptgrund ist eben ein ganz anderer. Es handelt sich um das chemische resp. das physikalisch-chemische Verhalten des gelösten Körpers in dem betreffenden Lösungsmittel und ohne die nötigen Kenntnisse über dieses Verhalten kann man über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum lange im Dunkeln herumfischen, bis man auf das Richtige kommt.

Wir haben hier ein Gebiet, auf dem noch sehr viel experimentell geleistet werden muß, bis man die große Anzahl von Beobachtungen, die vorliegen, in Ordnung bringen kann.

Außer den Abhandlungen, bei denen die Kundtsche Regel zur Prüfung gelangt ist, haben wir noch eine Reihe anderer Arbeiten zu besprechen, in denen auch der Einfluß des Lösungsmittels studiert worden ist, aber von einem gauz anderen Standpunkt. Hiebendaal[40]) hat in seiner schon zitierten Abhandlung den Einfluß des Lösungsmittels studiert, wobei sich herausstellte, daß die Spektren recht verschieden sein können. Zur Untersuchung gelangten u. a. Chrom-, Kobalt-, Eisen und Uransalze und als Beispiel des Einflusses des Lösungsmittels hebt er die Eisensalze besonders hervor. So hat z. B. eine wäßrige $FeCl_3$-Lösung fast dieselbe Farbe als eine alkoholische, die Spektren beider sind jedoch ganz verschieden. Er sagt im allgemeinen „het spectrum van alkoholische en aetherische oplossingen vertoont meer absorptie dan van waterige oplossingen, en de absorptiespectra der aetherische en de alkoholische oplossingen komen grootendeels overeen“.

Morton und Bolton[70]) haben in ihren ausgedehnten Untersuchungen über die Uransalze den Einfluß des Lösungsmittels auch untersucht und über diese Salze liegt auch die schon oben erwähnte Abhandlung von Deußen[137]) vor.

Über Kobaltsalze haben wir außer den Beobachtungen von Hieben-

daal die sorgfältigen Arbeiten von Russell.[91]) Auf die von ihm gewonnenen Resultate brauchen wir nicht einzugehen. Als Beispiel möge dienen, daß Kobaltchlorid dasselbe Spektrum in absolutem Alkohol, in Äther und in Glyzerin wie in einer mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösung zeigt. Nach Boehlendorff[8]) und Hartley[35]) stimmt diese Angabe aber nicht.

Hartley hat in seiner großen Abhandlung eine Reihe Beobachtungen über den Einfluß des Lösungsmittels angegeben und will die Erscheinungen natürlich alle durch die Hydrattheorie erklären. Nach ihm wirkt Alkohol immer dehydratisierend, Äther aber nicht. Um letzteres zu beweisen, macht er folgenden sonderbaren Versuch. Kristalle von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ werden in mit Wasser gesättigtem Äther gelöst. Da sich dabei keine wäßrige Schicht abscheidet, so wirkt der Äther nicht als wasserentziehendes Mittel und die $6 H_2O$ bleiben daher im Molekül bestehen. Wenn aber der Äther schon mit Wasser gesättigt ist, so ist nicht leicht einzusehen, wie er noch wasserentziehend wirken kann.

Wer sich für die Arbeit von Hartley mit ihren Ansichten interessiert, möge das Original nachsehen. Hier wollen wir uns nicht weiter damit aufhalten.

Über die seltenen Erden haben wir noch die Arbeiten von Liveing[58]) und Aufrecht.[3]) Das bei 100^0 getrocknete Chlordidymium löst sich in Alkohol und Glyzerol auf und die alkoholische Lösung soll nach Liveing dasselbe Spektrum liefern wie die wäßrige, mit dem Unterschied, daß die Streifen etwas mehr diffus erscheinen. Wenn das auch wirklich so ist, so stimmt es nicht mit Hartleys Ansichten über den Einfluß des Alkohols. Aufrecht fand für seine Praseodymlösungen, daß „organische Lösungsmittel stark verändernd auf die Lage der Absorptionsstreifen wirken, so daß in diesem Falle konstitutive Einflüsse in hohem Maße eine Rolle zu spielen scheinen.“

Zu erwähnen ist noch eine Beobachtung von Ewan[26]) über das 1. 2. 4. Dinitrophenol. In Benzol und Äther, in denen es nicht dissoziiert ist, löst es sich zu einer fast farblosen Lösung auf, die erst in längeren Schichten eine braungelbe Farbe zeigt. In Alkohol, in dem man schon eine schwache Dissoziation annehmen kann, ist die gelbe Farbe der Ionen bedeutend mehr bemerkbar und die wäßrige Lösung ist schon ganz gelb. Durch Zusatz von KOH zu den alkoholischen und wäßrigen Lösungen wird die gelbe Farbe infolge steigender Dissoziation stark vermehrt.

Hier haben wir also einen ersten vernünftigen Versuch, die Farbe auf physikalisch-chemischem Weg zu erklären.

Über den Inhalt der schönen Abhandlung von Vaillant[102]) haben wir schon im ersten Teil (S. 481) berichtet. Es mögen jedoch seine Ansichten über den Einfluß des Lösungsmittels an dieser Stelle wieder angegeben werden. Er fand, daß in den reinen organischen Lösungsmitteln die Moleküle des gelösten Körpers in einem ganz bestimmten Hydratationszustand vorhanden sind und daß dieser im allgemeinen geringer ist als der in den rein wäßrigen Lösungen. Er hat sich dabei bemüht, diese Schlußfolgerungen durch physikalisch-chemische Messungen wissenschaftlich zu begründen.

Als letzte Arbeit auf diesem Gebiet wollen wir diejenige von Kohlschütter[46]), von der auch im ersten Teil (S. 477) schon die Rede war, anführen.

Kohlschütter will die Farbe des Kupferchloridmoleküls bestimmen und kommt zu dem Schluß, daß sie blau ist, da auch $CuCl_2$, in Pyridin gelöst, eine blaue Lösung liefert, in welcher es mit normalem Molekulargewicht auftritt, wobei aber Verbindungen mit dem Lösungsmittel nicht ausgeschlossen sind. Sie sind sogar wahrscheinlich, da es wohldefinierte feste Verbindungen von $CuCl_2$ und Pyridin gibt. Kohlschütter nimmt nun an, daß das wasserhaltige Kupferchlorid $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und das Kupferchloridpyridin $CuCl_2 \cdot 2Pyr$ nach dem Wernerschen Schema analog zusammengesetzt sind und zwar wie folgt·

$$Cu\begin{cases}Cl_2\\(H_2O)_2\end{cases}, \quad Cu\begin{cases}Cl_2\\(Pyr)_2\end{cases},$$

so daß man auch für sie ähnliche Farbe erwarten dürfte, was auch nicht unwahrscheinlich ist.

Eine Lösung von $CuCl_2$ in Aceton ist zuerst olivgrün und wird nach längerem Stehen braun, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit zunimmt, was auch Ley schon früher gefunden hat. Erwärmt man eine Lösung in Aceton einige Zeit auf 40°, so tritt diese Farbenänderung viel schneller hervor, wobei gleichzeitig Kupferchlorür sich an den Wänden des Gefäßes abscheidet. Es geht also folgende Reaktion vor sich: $2\,CuCl_2 \rightleftarrows 2\,CuCl + Cl_2$, und die Zunahme der Leitfähigkeit erklärt sich durch die Einwirkung des Chlors auf Aceton, wobei chlorierte Acetone und gleichzeitig Salzsäure gebildet werden, welch letzteres die Leitfähigkeit erhöht. Somit ist die Farbenänderung, welche eine Lösung von $CuCl_2$ in Aceton beim Stehen erleidet, auf einfache Weise erklärt.

Ebensowenig wie allgemeine Regeln über den Einfluß der Temperatur auf die Lichtabsorption aufgestellt werden konnten, ist dies in dem vorliegenden Kapitel der Fall. Die Kundtsche Regel hat sich nicht bestätigt und eine andere ist nicht an ihre Stelle gekommen. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß eine allgemeine Regel je sich finden lassen wird, weil die physikalisch-chemischen Verhältnisse, von denen ja die ganzen Erscheinungen abhängen, fast für jeden Körper verschieden sind und sich nicht verallgemeinern lassen, so daß man nichts oder nur sehr wenig voraussagen kann. Man kann aber sagen, daß in solchen Fällen, wo ein Versuch gemacht worden ist, auch den physikalisch-chemischen Zustand des gelösten Körpers zu ermitteln, die spektralanalytischen Tatsachen dann eine Erklärung gefunden haben. Das ist aber nur in vereinzelten Arbeiten geschehen, was sehr zu bedauern ist. Überhaupt ist in neuerer Zeit wenig auf diesem Gebiet gearbeitet worden, obgleich noch so viel vorliegt, was noch durch Experimente mit den neueren Hilfsmitteln, verbunden mit den theoretischen Kenntnissen der modernen Chemie, aufgeklärt werden könnte.

Es dürfte nicht überflüssig sein, nochmals hervorzuheben, daß einfache spektrometrische Beobachtungen, seien sie noch so sorgfältig ausgeführt, sehr wenig Wert haben, wenn nicht gleichzeitig die physikalisch-chemischen Verhältnisse in den identischen Lösungen gleichzeitig bestimmt werden. Besonders bei den Chromsalzen ist dies der Fall, wie wir schon gesehen haben, und bei den Kobaltsalzen ist es vielleicht ebenso.

Bevor wir zu der allgemeinen Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Berichtes übergehen, soll noch eine Erscheinung, der Melde-Effekt, kurz besprochen werden.

Der Melde-Effekt.

Melde[161]) fand, daß bei Mischungen verschiedener Substanzen die Absorptionsspektren der Mischungen nicht die Summe der Spektren der Komponenten sind, sondern, daß die Streifen verschoben werden. Diese Verschiebung pflegt man als Melde-Effekt zu bezeichnen.

Bei seinen ersten Versuchen verwandte Melde Karmin, $CuSO_4$- und $K_2Cr_2O_7$-Lösungen. Die Verschiebungen beim Mischen fanden immer nach der Seite einer Endabsorption statt. In der zweiten Abhandlung wurden Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure benutzt. Burger[133]) hat dann darauf aufmerksam gemacht, daß man bei solchen Versuchen in der Weise verfahren muß, daß man die zu mischenden Lösungen zuerst getrennt voreinander gestellt untersuchen und dann

die Mischung prüfen soll, und Schuster[170]), durch einfache, theoretische Überlegung, ist zu dem Schluß gekommen, daß unter Umständen, wenn die Banden resp. die Endabsorptionen nahe beisammen liegen, eine Verschiebung a priori zu erwarten ist und daß Melde genau dasselbe Resultat erhalten hätte, wenn er die eine Lösung vor die andere geschaltet hätte. Bostwiek[129]) hat diese Schlußfolgerung Schusters an denselben Lösungen wie Melde geprüft, aber nicht bestätigen können. Auch Krüß[153]) fand bei Mischungen von Pikrinsäure und Fuchsin eine ganz beträchtliche Änderung im Spektrum, was er, wohl richtig, auf eine chemische Veränderung zurückführt. Bei solchen komplizierten Lösungen weiß man überhaupt nicht, was in chemischer Hinsicht beim Vermischen vor sich geht. Um die Realität des Effekts zu untersuchen, muß man einfachere Substanzen anwenden oder jedenfalls solche, bei denen chemische Veränderungen ausgeschlossen sind.

Sehr eingehend hat sich Formánek[142]) dem Problem gewidmet und zwar kamen organische Farbstoffe zur Untersuchung. Er fand dabei alle möglichen Verschiebungen, was aber auch weiter nicht auffallen braucht, da in solchen Fällen chemische Reaktionen durchaus nicht ausgeschlossen sind.

Frei von diesem Einwand sind die Versuche von Helen Schaeffer[95]), da sie Mischungen der seltenen Erden untersucht hat, die auch wegen der Schärfe der Absorptionsstreifen dazu besonders geeignet sind. Bei Zusammenmischung der Nitrate von Cerium und Didymium, Cerium und Erbium, Erbium und Neodymium, Neodymium und Cerium, Erbium und Didymium, Didymium und Kaliumbichromat fand keine Verschiebung statt. In allerletzter Zeit ist dann aus dem Bonner Laboratorium die Dissertation von André[120]) erschienen. Es wurden verschiedene Farbstoffmischungen untersucht, bei denen eine chemische Reaktion wohl ausgeschlossen ist und dabei dasselbe Resultat wie Helen Schaeffer erhalten, d. h. es wurde ein rein additives Verhalten gefunden. Damit ist auch das Versuchsmaterial abgeschlossen. Es ist nicht viel, kaum genug, um ein endgültiges Urteil zu erlauben, aber immerhin bestätigen die Versuche das, was man erwarten darf. Wenn also zwei Substanzen in getrennten Röhren voreinander untersucht werden und keine Verschiebung der Streifen stattfindet, so wird auch keine Verschiebung beim Vermischen wahrzunehmen sein, vorausgesetzt, daß keine chemische Reaktion zwischen den Substanzen zustande kommen kann und umgekehrt darf man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit schließen, daß in solchen Fällen, wo eine Veränderung des Spektrums beim Vermischen

beobachtet wird, eine chemische Veränderung damit parallel gegangen ist. Es kommt aber immer noch die Frage nach physiologischen Phänomenen in Betracht, selbst bei einer Veränderung vor der Vermischung, d. h. bei der Untersuchung in getrennten Röhren. Die meisten Farbstofflösungen sind kolloidaler Natur und können die einzelnen Partikelchen mittels der ultramikroskopischen Untersuchungsmethode von Zsigmondy erkannt werden. So fand z. B. Raehlmann[166]), daß beim Vermischen von Preußischblau und Naphtholgelblösungen die blauen Partikelchen gelbrot und die gelben grün aussehen. Von chemischer Reaktion ist hier keine Rede, es ist eben ein rein physiologischer Effekt.

Weitere Versuche nach dieser Richtung wären sehr erwünscht und ist es zu hoffen, daß es nicht an Forschern fehlen wird, die sich diesem fesselnden Problem widmen.

Zusammenfassung der Ergebnisse auf dem Gebiet der Lichtabsorption in Elektrolyten.

Trotz der großen Anzahl Abhandlungen, welche zur Besprechung gelangt sind, kann und soll dieser Bericht keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Man braucht nur die betreffenden Teile in Kaysers Handbuch der Spektroskopie durchzublättern, um dies sofort zu erkennen. Es war mehr Zweck dieses Berichtes, die wichtigeren Arbeiten anzuführen und besonders diejenigen ausführlich zu besprechen, welche Kayser in einigen Zeilen abgehandelt hat oder welche seit der Herausgabe seines Handbuchs erschienen sind. Demnach kann dieser Bericht als eine Art Ergänzung zu dem Kayserschen Handbuch betrachtet werden, und wenn auch die Meinungen des Ref. von denen Kaysers über den relativen Wert einiger Abhandlungen abweichen, so kommt dies einzig und allein daher, daß Kayser die Sache mehr vom rein physikalischen Standpunkt betrachtet hat, während Ref. die chemische resp. physikalisch-chemische Seite im Auge gehabt hat, eine Tatsache, die bei der Beurteilung der gefällten Kritiken nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Im großen ganzen sind die definitiven Ergebnisse nicht sehr zahlreich gewesen, was daher kommt, daß viele Forscher das Thema einseitig behandelt haben. Dies war besonders bemerkbar in den Kapiteln, mit welchen sich dieser zweite Teil beschäftigt, da hier die physikalisch-chemischen Kenntnisse größtenteils fehlen oder doch so unsicher sind, daß man sie kaum gebrauchen kann.

Obgleich der Bericht sich mit der Lichtabsorption in Elektrolyten

beschäftigen soll, war es an einigen Stellen nötig, auch Nichtelektrolyte mit heranzuziehen, um über die besprochenen Verhältnisse mehr Klarheit zu verschaffen. Immerhin ist dies nur selten geschehen und die Lichtabsorption der Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln, die ja an und für sich sehr interessant sind, ist gar nicht berücksichtigt worden, eben aus diesem Grund.

Es ist versucht worden, die angeführten Abhandlungen möglichst kritisch zu behandeln, und wenn auch die Kritik manchmal scharf und ungünstig ausgefallen ist, so ist doch zu hoffen, daß sie im allgemeinen berechtigt war und daß sie die „scientific licence" nie überschritten hat. Fassen wir nun die Ergebnisse der einzelnen Kapitel kurz zusammen.

Die Grenzen, innerhalb welchen das Gesetz von Beer seine Gültigkeit besitzen kann, sind mathematisch untersucht worden und durch die Versuche verschiedener Forscher im großen ganzen bestätigt worden. Es hat sich ferner gezeigt, daß die Dissoziationstheorie keine direkten Widersprüche erleidet und daß in solchen Fällen, wo sie scheinbar versagte, doch das Gegenteil durch die neueren Versuche sich hat konstatieren lassen. Immerhin ist die einfache Theorie nicht ausreichend und es ist nötig gewesen, auch die neuere Hydrattheorie sowie die Annahme von Komplexbildung mit heranzuziehen. Bei den komplizierten Kobalt-, Uran- und Chromsalzen sind die physikalisch-chemischen Kenntnisse noch sehr mangelhaft, so daß sich hier die Resultate spektrometrischer Beobachtungen noch schwer ordnen lassen. Auch bei den seltenen Erden haben wir gesehen, wie sehr die Erscheinungen von der Reinheit der Erden abhängig sind.

Was den Einfluß des Aggregatzustandes betrifft, so sind hier unsere Kenntnisse ganz minimal und haben sich allgemeine Schlußfolgerungen überhaupt nicht aufstellen lassen.

Dasselbe gilt auch von dem Einfluß der Temperatur, obgleich hier doch das zur Verfügung stehende Versuchsmaterial viel besser ist. Immerhin ist die Unmöglichkeit, allgemeine Regeln aufzustellen, deutlich hervorgetreten.

Die Kundtsche Regel über den Einfluß des Lösungsmittels muß als verfehlt bezeichnet werden und daher ebenso die rein physikalischen Theorien zu deren Erklärung. Es handelt sich hier überhaupt nicht um eine rein physikalische Erscheinung, sondern vielmehr um physikalisch-chemische Verhältnisse, die eben für jeden Körper verschieden sind und deren genaue Kenntnis noch aussteht. Obgleich auf dem Gebiet der Lichtabsorption in Lösungen eine ungeheure Anzahl Be-

obachtungen vorliegen, sind diese doch zum größten Teil fast wertlos und ist hier noch vieles, was der Aufklärung bedarf. Die Lichtabsorption ist eben nicht nur für die physikalische, chemische und technische Praxis, sondern auch für die theoretischen Anschauungen der gesamten Molekularphysik und allgemeinen Chemie von großer Bedeutung und Interesse.

Nachtrag I.

Berichtigungen und Ergänzungen zu dem ersten Teil.

S. 425. Referat Nr. 116 ist umzuändern in
G. Rudorf, Ztschr. f. wiss. Photogr. **5**, 24—28, 1907.

S. 430, Zeile 8 von unten. Dieser Schluß (3) ist nicht ganz richtig. Eine Ausnahme bildet z. B. das Jod, welches wohl nicht dissoziiert ist, dem Beerschen Gesetz jedoch nicht gehorcht (vgl. E. Thiele, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 147—155, 1895). Beim Aufstellen des Schlusses wurde angenommen, daß zwischen Lösungsmittel und gelöstem Kupfer keine durch Konzentrationsänderungen beeinflußte Verbindung entsteht.

S. 448, Zeile 11 lies statt „am Schluß dieses Berichtes", „in dem Kapitel über den Einfluß des Aggregatzustandes".

S. 450 und zu den Kupfersalzen überhaupt ist auf folgende unvereinbare Stellen in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie aufmerksam zu machen. Es heißt bei $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Bd. II, 2, 699): „Die Lösungen von $CuSO_4$ absorbieren das Licht, die Konzentration der Lösungen ist dabei ohne Einfluß; mit abnehmender Konzentration wird das Spektrum denjenigen von $CuCl_2$- und $Cu(NO_3)_2$-Lösungen immer ähnlicher" und bei $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (S. 715): „Die durch wäßrige Lösung bewirkte Absorption des Lichtes ist unabhängig von der Konzentration der Lösung; mit zunehmender Verdünnung wird das Spektrum denen von $CuCl_2$- und $CuSO_4$-Lösungen immer ähnlicher."

Streng genommen sind beide Behauptungen falsch (vergl. S. 449 unten).

S. 478. Es wurde bemerkt, daß Lewis Bedenken gegen die Versuche von Jones und Getman hat, da sie für einige Salze einen zunehmenden Hydratationsgrad bei steigender Konzentration ableiteten, während nach dem Massenwirkungsgesetz das Gegenteil zu erwarten ist.

In der Originalabhandlung von Jones und Getman (Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 385—455, 1904) war auch angegeben, daß

die Anzahl gebundener H_2O-Moleküle bei steigender Konzentration bald steigt, bald konstant bleibt und bald sinkt. In dem zusammenfassenden Buch (S. 135) werden aber letztere Unregelmäßigkeiten auf die „accumulation of experimental errors“ geschoben, was aber dem Ref. ziemlich bedenklich erscheint. In den Schlußbemerkungen (S. 144) findet man dann folgenden Passus: „The total amount of water in combination with the dissolved substance increases with the concentration of the solution. The number of molecules of water in combination with one molecule of the dissolved substance usually increases with the dilution of the solution“, d. h. wieder der Hydratationsgrad nimmt bei abnehmender Konzentration gewöhnlich (usually) zu, aber nicht immer. Die Erklärung dieser Anomalität steht noch aus.

Nachtrag II.

Seit dem Erscheinen des ersten Teils sind noch folgende Abhandlungen veröffentlicht worden:

H. S. Uhler, Spectroscopic Investigations, S. 161—260, in H. C. Jones' zusammenfassendem Werk „Hydrates in Aqueous Solution“;

B. E. Moore, A spectrophotometric study of solutions of Copper and Cobalt. Physical Review **23**, 321—357, 1906;

Alfred Benrath, Über den Farbenwechsel von Kobalt- und Kupferchlorid in Lösung. Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 328—332, 1907.

Die Abhandlung von Uhler stammt aus dem Laboratorium von Jones, soll demgemäß auch die Ansichten von Jones über die neuere Hydrattheorie bestätigen. Die Arbeit ist mit großer Sorgfalt ausgeführt und hat den Vorteil, daß sämtliche Spektren photographisch fixiert wurden. Die Arbeit, der eine gute Zusammenstellung der früheren Abhandlungen, die sich mit dem Farbenwechsel von Kobaltlösungen beschäftigt haben, vorausgeschickt ist, bezieht sich auf folgende Lösungen: Kobaltchlorid, Kupferchlorid, Kupferbromid, Kobaltchlorid + Calciumchlorid, Kobaltchlorid + Calciumbromid, Kupferchlorid + Calciumchlorid, Kupferchlorid + Calciumbromid, Kupferchlorid + Aluminiumchlorid, Kupferbromid + Aluminiumbromid. Sämtliche Salze wurden in wäßriger Lösung untersucht und außerdem noch Kobaltchlorid in Methyl- und Äthylalkohol und Aceton sowie Kupferchlorid in denselben Lösungsmitteln und Kupferbromid in den zwei erstgenannten. Nicht weniger als 35 schöne Tafeln sind der Abhandlung beigefügt.

Von der bei Kohlschütter[46]) erwähnten langsamen Änderung der Lösung von Kupferchlorid in Aceton wird nichts erwähnt, dagegen war es nicht möglich, eine haltbare Lösung von Kupferbromid in diesem Lösungsmittel herzustellen.

Auf die vielen Einzelheiten der Abhandlung einzugehen, ist unmöglich. Sie bildet einigermaßen eine Fortsetzung und Erweiterung der Arbeit von Lewis[56]), die wir schon im ersten Teil (S. 478) kennen gelernt haben. Wie gesagt, soll die Arbeit die Jonessche Theorie bestätigen und Uhler meint auch, daß sie dies tut. Er sagt u. a. (S. 259): „It was shown that the theory was in complete agreement with the observed facts, without a single exception. Every spectrogram corresponding to the solutions that contained both a non-aqueous solvent and water, bears out the theory in a most satisfactory manner. — The complete spectroscopic investigation seems to leave no reasonable doubt as to the correctness of the theory of hydrates as proposed in this laboratory."

Von der Arbeit von Donnan, Bassett und Fox[19]) hält der Verfasser natürlich nicht viel, meint sogar, die Erklärungen von Donnan seien „decidedly forced". Moore[183]) ist dagegen anderer Ansicht In einer ebenfalls sorgfältig ausgeführten spektrophotometrischen Arbeit über Kupferchlorid, -sulfat, -nitrat und -acetat und Kobaltchlorid, sulfat und -nitrat kommt er zu folgendem Schluß: „There has been no evidence gathered showing the presence of hydrates in solution having water added to the molecule and the whole playing the role of a molecule. — There is some evidence (but needing a larger study) of complex anions of cobalt. — The phenomena in copper chloride may be similar to those in cobalt chloride. — Ostwald's Law that solutions containing a common colored ion have a common color is confirmed."

Moores Abhandlung hat den großen Nachteil, daß sie sehr schlecht geschrieben ist und viele Druckfehler enthält, so daß sie für einen, der die Eigentümlichkeiten des amerikanischen Dialekts nicht genau kennt, zum Teil schwer verständlich sein dürfte. So sind z. B. von dem Drucksetzer die Zeilen 11—16 auf S. 323 ganz entstellt worden.

Benrath[180]) meint, daß es nicht gerechtfertigt ist, wenn Donnan, Bassett und Fox die Resultate, welche sie für alkoholische Lösungen erhielten, auf wäßrige Lösungen übertragen. Dieser Einwand ist jedoch nicht ganz berechtigt, da letztere Verfasser doch gezeigt haben, daß zwischen den beiden Lösungen ein vollkommener Parallelismus vorhanden ist.

Durch Siedepunktserhöhungsbestimmungen an den wäßrigen Lösungen kommt Benrath zu dem Schluß, daß nur diejenigen Substanzen, z. B. $CdCl_2$, welche die Blaufärbung verhindern, Komplexe bilden, während diejenigen, z. B. $CaCl_2$, welche die Blaufärbung bewirken, keine Komplexe bilden. Und wenn dies auch aus seinen Resultaten hervorzugehen scheint, so ist immer nicht zu leugnen, daß die Überführungsversuche die Existenz von Komplexen im letzteren Fall unzweideutig beweisen. Benrath gibt ja zu, daß solche Komplexe bei höheren Konzentrationen existieren, aber wenn bei höheren Konzentrationen, warum nicht auch bei etwas niedrigeren Konzentrationen? Es handelt sich nur um die relativen Mengen, und wenn Benrath noch behauptet, daß die Bildung solcher Komplexe sich „thermodynamisch wohl kaum begründen läßt", so kann man hierzu nur bemerken, daß die Thermodynamik wohl kaum etwas damit zu tun hat.

Aus diesen neueren Arbeiten geht deutlich hervor, daß die Frage nach der Ursache der Farbenänderungen bei Kobaltsalzen noch nicht erledigt ist und daß deren Erledigung noch weiterer exakter Versuche bedarf.

Nachtrag III.

Zu dem Kapitel über den Einfluß des Aggregatzustandes. K. Arndt hat auf die Einwendungen von Lorenz kurz geantwortet (Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3612—3614, 1907) und beabsichtigt in der Zeitschrift für Elektrochemie ausführlich dieselben zu widerlegen.

(Eingegangen 1. Oktober 1907.)

Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen.

Von **A. Einstein.**

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen behalten ihre Form, wenn man auf ein neues, relativ zu dem ursprünglich benutzten in gleichförmiger Translationsbewegung begriffenes Koordinatensystem transformiert nach den Gleichungen

$$x' = x - vt$$
$$y' = y$$
$$z' = z$$

Solange man an der Meinung festhielt, daß auf die Newtonschen Bewegungsgleichungen die ganze Physik aufgebaut werden könne, konnte man also nicht daran zweifeln, daß die Naturgesetze gleich ausfallen, auf welches von relativ zueinander gleichförmig bewegten (beschleunigungsfreien) Koordinatensystemen sie auch bezogen werden mögen. Jene Unabhängigkeit vom Bewegungszustande des benutzten Koordinatensystems, im folgenden „Relativitätsprinzip" genannt, schien aber mit einem Male in Frage gestellt durch die glänzenden Bestätigungen, welche die H. A. Lorentzsche Elektrodynamik bewegter Körper erfahren hat.[1]) Jene Theorie ist nämlich auf die Voraussetzung eines ruhenden, unbeweglichen Lichtäthers gegründet; ihre Grundgleichungen sind nicht so beschaffen, daß sie bei Anwendung der obigen Transformationsgleichungen in Gleichungen von der gleichen Form übergehen.

Seit dem Durchdringen jener Theorie mußte man erwarten, daß es gelingen werde, einen Einfluß der Bewegung der Erde relativ zum Lichtäther auf die optischen Erscheinungen nachzuweisen. Lorentz bewies allerdings bekanntlich in jener Arbeit, daß nach seinen Grundannahmen eine Beeinflussung des Strahlenganges bei optischen Versuchen durch jene Relativbewegung nicht zu erwarten sei, sofern man sich bei der Rechnung auf die Glieder beschränkt, in denen das Verhältnis $\frac{v}{c}$ jener Relativgeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum in der ersten Potenz auftritt. Aber das negative Resultat des Experimentes von Michelson und Morley[2]) zeigte, daß in einem bestimmten Falle auch ein Effekt zweiter Ordnung $\left(\text{proportional } \frac{v^2}{c^2}\right)$ nicht vorhanden war, trotzdem er nach den Grundlagen der Lorentzschen Theorie bei dem Versuche sich hätte bemerkbar machen müssen.

Es ist bekannt, daß jener Widerspruch zwischen Theorie und Experiment durch die Annahme von H. A. Lorentz und Fitzgerald, nach welcher bewegte Körper in der Richtung ihrer Bewegung eine bestimmte Kontraktion erfahren, formell beseitigt wurde. Diese ad

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895. Neudruck Leipzig 1906.

2) A. A. Michelson und E. W. Morley, Amer. Journ. of Science (3) 34, S. 333, 1887.

hoc eingeführte Annahme erschien aber doch nur als ein künstliches Mittel, um die Theorie zu retten; der Versuch von Michelson und Morley hatte eben gezeigt, daß Erscheinungen auch da dem Relativitätsprinzip entsprechen, wo dies nach der Lorentzschen Theorie nicht einzusehen war. Es hatte daher den Anschein, als ob die Lorentzsche Theorie wieder verlassen und durch eine Theorie ersetzt werden müsse, deren Grundlagen dem Relativitätsprinzip entsprechen, denn eine solche Theorie ließe das negative Ergebnis des Versuches von Michelson und Morley ohne weiteres voraussehen.

Es zeigte sich aber überraschenderweise, daß es nur nötig war, den Begriff der Zeit genügend scharf zu fassen, um über die soeben dargelegte Schwierigkeit hinweg zu kommen. Es bedurfte nur der Erkenntnis, daß man eine von H. A. Lorentz eingeführte Hilfsgröße, welche er „Ortszeit" nannte, als „Zeit" schlechthin definieren kann. Hält man an der angedeuteten Definition der Zeit fest, so entsprechen die Grundgleichungen der Lorentzschen Theorie dem Relativitätsprinzip, wenn man nur die obigen Transformationsgleichungen durch solche ersetzt, welche dem neuen Zeitbegriff entsprechen. Die Hypothese von H. A. Lorentz und Fitzgerald erscheint dann als eine zwingende Konsequenz der Theorie. Nur die Vorstellung eines Lichtäthers als des Trägers der elektrischen und magnetischen Kräfte paßt nicht in die hier dargelegte Theorie hinein; elektromagnetische Felder erscheinen nämlich hier nicht als Zustände irgendeiner Materie, sondern als selbständig existierende Dinge, die der ponderabeln Materie gleichartig sind und mit ihr das Merkmal der Trägheit gemeinsam haben.

Im folgenden ist nun der Versuch gemacht, die Arbeiten zu einem Ganzen zusammenzufassen, welche bisher aus der Vereinigung von H. A. Lorentzscher Theorie und Relativitätsprinzip hervorgegangen sind.

In den ersten beiden Teilen der Arbeit sind die kinematischen Grundlagen sowie deren Anwendung auf die Grundgleichungen der Maxwell-Lorentzschen Theorie behandelt; dabei hielt ich mich an Arbeiten [1]) von H. A. Lorentz (Versl. Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam 1904) und A. Einstein (Ann. d. Phys. **16**, 1905).

In dem ersten Abschnitt, in dem ausschließlich die kinematischen Grundlagen der Theorie angewendet worden sind, habe ich auch einige optische Probleme (Dopplersches Prinzip, Aberration, Mitführung des

1) Es kommen auch noch die einschlägigen Arbeiten von E. Cohn in Betracht, von welchen ich aber hier keinen Gebrauch gemacht habe.

Lichtes durch bewegte Körper) behandelt; auf die Möglichkeit einer derartigen Behandlungsweise wurde ich durch eine mündliche Mitteilung und eine Arbeit (Ann. d. Phys. **23**, 989, 1907) von Herrn M. Laue, und durch eine (allerdings korrekturbedürftige) Arbeit von Herrn J. Laub (Ann. d. Phys. **32**, 1907) aufmerksam.

Im dritten Teil ist die Dynamik des materiellen Punktes (Elektrons) entwickelt. Zur Ableitung der Bewegungsgleichungen benutzte ich dieselbe Methode wie in meiner oben genannten Arbeit. Die Kraft ist definiert wie in der Planckschen Arbeit. Auch die Umformungen der Bewegungsgleichungen des materiellen Punktes, welche die Analogie der Bewegungsgleichungen mit denen der klassischen Mechanik so deutlich hervortreten lassen, sind dieser Arbeit entnommen.

Der vierte Teil befaßt sich mit den allgemeinen Folgerungen, betreffend die Energie und die Bewegungsgröße physikalischer Systeme, zu welchen die Relativitätstheorie führt. Dieselben sind in den Originalabhandlungen:

> A. Einstein, Ann. d. Phys. **18**, 639, 1905 und Ann. d. Phys. **23**, 371, 1907, sowie M. Planck, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. XXIX, 1907

entwickelt worden, hier aber auf einem neuen Wege abgeleitet, der — wie mir scheint — den Zusammenhang jener Anwendungen mit den Grundlagen der Theorie besonders klar erkennen läßt. Auch die Abhängigkeit der Entropie und Temperatur vom Bewegungszustande ist hier behandelt; bezüglich der Entropie hielt ich mich ganz an die zuletzt zitierte Plancksche Abhandlung, die Temperatur bewegter Körper definierte ich wie Herr Mosengeil in seiner Arbeit über die bewegte Hohlraumstrahlung.[1])

Das wichtigste Ergebnis des vierten Teiles ist das von der trägen Masse der Energie. Dies Resultat legt die Frage nahe, ob die Energie auch schwere (gravitierende) Masse besitze. Ferner drängt sich die Frage auf, ob das Relativitätsprinzip auf beschleunigungfrei bewegte Systeme beschränkt sei. Um diese Fragen nicht ganz unerörtert zu lassen, habe ich dieser Abhandlung einen fünften Teil hinzugefügt, welcher eine neue relativitätstheoretische Betrachtung über Beschleunigung und Gravitation enthält.

1) Kurd von Mosengeil, Ann. d. Phys. **22**, 867, 1907.

I. Kinematischer Teil.

§ 1. Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Definition der Zeit. Relativitätsprinzip.

Um irgendeinen physikalischen Vorgang beschreiben zu können, müssen wir imstande sein, die in den einzelnen Punkten des Raumes stattfindenden Veränderungen örtlich und zeitlich zu werten.

Zur örtlichen Wertung eines in einem Raumelement stattfindenden Vorganges von unendlich kurzer Dauer (Punktereignis) bedürfen wir eines Cartesischen Koordinatensystems, d. h. dreier aufeinander senkrecht stehender, starr miteinander verbundener, starrer Stäbe, sowie eines starren Einheitsmaßstabes.[1]) Die Geometrie gestattet, die Lage eines Punktes bezw. den Ort eines Punktereignisses durch drei Maßzahlen (Koordinaten x, y, z) zu bestimmen.[2]) Für die zeitliche Wertung eines Punktereignisses bedienen wir uns einer Uhr, die relativ zum Koordinatensystem ruht und in deren unmittelbarer Nähe das Punktereignis stattfindet. Die Zeit des Punktereignisses ist definiert durch die gleichzeitige Angabe der Uhr.

Wir denken uns in vielen Punkten relativ zum Koordinatensystem ruhende Uhren angeordnet. Dieselben seien sämtlich gleichwertig, d. h. die Differenz der Angaben zweier solcher Uhren soll ungeändert bleiben, falls sie nebeneinander angeordnet werden. Denkt man sich diese Uhren irgendwie eingestellt, so erlaubt die Gesamtheit der Uhren, falls letztere in genügend kleinen Abständen angeordnet sind, ein beliebiges Punktereignis — etwa mittels der nächstgelegenen Uhr — zeitlich zu werten.

Der Inbegriff dieser Uhrangaben liefert uns aber gleichwohl noch keine „Zeit", wie wir sie für physikalische Zwecke nötig haben. Wir bedürfen vielmehr hierzu noch einer Vorschrift, nach welcher diese Uhren relativ zueinander eingestellt werden sollen.

Wir nehmen nun an, die Uhren können so gerichtet werden, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines jeden Lichtstrahles im Vakuum — mit Hilfe dieser Uhren gemessen — allenthalben gleich einer universellen Konstante c wird, vorausgesetzt, daß das Koordinatensystem nicht beschleunigt ist. Sind A und B zwei relativ zum Koordinatensystem ruhende, mit Uhren ausgestattete Punkte, deren Entfernung r beträgt, und ist t_A die An-

1) Statt von „starren" Körpern, könnte hier sowie im folgenden ebenso gut von deformierenden Kräften nicht unterworfenen festen Körpern gesprochen werden.

2) Hierzu braucht man noch Hilfsstäbe (Lineale, Zirkel).

gabe der Uhr in A, wenn ein durch das Vakuum in der Richtung AB sich fortpflanzender Lichtstrahl den Punkt A erreicht, t_B die Angabe der Uhr in B beim Eintreffen des Lichtstrahles in B, so soll also, wie auch die den Lichtstrahl emittierende Lichtquelle, sowie andere Körper bewegt sein mögen, stets

$$\frac{r}{t_B - t_A} = c$$

sein.

Daß die hier gemachte Annahme, welche wir „Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit" nennen wollen, in der Natur wirklich erfüllt sei, ist keineswegs selbstverständlich, doch wird dies — wenigstens für ein Koordinatensystem von bestimmtem Bewegungszustande — wahrscheinlich gemacht durch die Bestätigungen, welche die, auf die Voraussetzung eines absolut ruhenden Äthers gegründete Lorentzsche Theorie [1]) durch das Experiment erfahren hat.[2])

Den Inbegriff der Angaben aller gemäß dem vorhergehenden gerichteter Uhren, welche man sich in den einzelnen Raumpunkten relativ zum Koordinatensystem ruhend angeordnet denken kann, nennen wir die zu dem benutzten Koordinatensystem gehörige Zeit oder kurz die Zeit dieses Systems.

Das benutzte Koordinatensystem samt Einheitsmaßstab und den zur Ermittlung der Zeit des Systems dienenden Uhren, nennen wir „Bezugssystem S". Wir denken uns die Naturgesetze in bezug auf das Bezugssystem S ermittelt, welches etwa zunächst relativ zur Sonne ruhe. Hierauf werde das Bezugssystem S durch irgendeine äußere Ursache eine Zeitlang beschleunigt und gelange schließlich wieder in einen beschleunigungsfreien Zustand. Wie werden die Naturgesetze ausfallen, wenn man die Vorgänge auf das nunmehr in einem anderen Bewegungszustande befindliche Bezugssystem S bezieht?

In bezug hierauf machen wir nun die denkbar einfachste und durch das Experiment von Michelson und Morley nahe gelegte Annahme: Die Naturgesetze sind unabhängig vom Bewegungszustande des Bezugssystems, wenigstens falls letzterer ein beschleunigungsfreier ist.

Auf diese Annahme, welche wir „Relativitätsprinzip" nennen,

---

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895.

2) Insbesondere kommt in Betracht, daß diese Theorie den Mitführungskoeffizienten (Fizeauscher Versuch) im Einklang mit der Erfahrung lieferte.

sowie auf das oben angegebene Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit werden wir uns im folgenden stützen.

§ 2. Allgemeine Bemerkungen, Raum und Zeit betreffend.

1. Wir betrachten eine Anzahl beschleunigungsfrei und gleich bewegter (d. h. relativ zueinander ruhender) starrer Körper. Nach dem Relativitätsprinzip schließen wir, daß die Gesetze, nach denen sich diese Körper relativ zueinander räumlich gruppieren lassen, bei Änderung des gemeinsamen Bewegungszustandes dieser Körper sich nicht ändern. Daraus folgt, daß die Gesetze der Geometrie die Lagerungsmöglichkeiten starrer Körper stets in der gleichen Weise bestimmen, unabhängig von deren gemeinsamem Bewegungszustande. Aussagen über die Gestalt eines beschleunigungsfrei bewegten Körpers haben daher unmittelbar einen Sinn. Wir wollen die Gestalt eines Körpers im dargelegten Sinn, die „Geometrische Gestalt" desselben nennen. Letztere ist offenbar nicht vom Bewegungszustande eines Bezugssystems abhängig.

2. Eine Zeitangabe hat gemäß der in § 1 gegebenen Definition der Zeit nur mit Bezug auf ein Bezugssystem von bestimmtem Bewegungszustande einen Sinn. Es ist daher zu vermuten (und wird sich im folgenden zeigen), daß zwei räumlich distante Punktereignisse, welche in bezug auf ein Bezugssystem S gleichzeitig sind, in bezug auf ein Bezugssystem S' von anderem Bewegungszustande im allgemeinen nicht gleichzeitig sind.

3. Ein aus den materiellen Punkten P bestehender Körper bewege sich irgendwie relativ zu einem Bezugssystem S. Zur Zeit t von S besitzt jeder materielle Punkt P eine bestimmte Lage in S, d. h. er koinzidiert mit einem bestimmten, relativ zu S ruhendem Punkte Π. Den Inbegriff der Lagen der Punkte Π relativ zum Koordinatensystem von S nennen wir die Lage, den Inbegriff der Lagenbeziehungen der Punkte Π untereinander die kinematische Gestalt des Körpers in bezug auf S für die Zeit t. Ruht der Körper relativ zu S, so ist seine kinematische Gestalt in bezug auf S mit seiner geometrischen Gestalt identisch.

Es ist klar, daß relativ zu einem Bezugssystem S ruhende Beobachter nur die auf S bezogene kinematische Gestalt eines relativ zu S bewegten Körpers zu ermitteln vermögen, nicht aber dessen geometrische Gestalt.

Im folgenden werden wir gewöhnlich nicht explizite zwischen

geometrischer und kinematischer Gestalt unterscheiden; eine Aussage geometrischen Inhaltes betrifft die kinematische bezw. geometrische Gestalt, je nachdem dieselbe auf ein Bezugssystem S bezogen ist oder nicht.

§ 3. Koordinaten-Zeit-Transformation.

S und S' seien gleichwertige Bezugssysteme, d. h. diese Systeme mögen gleichlange Einheitsmaßstäbe und gleichlaufende Uhren besitzen, falls diese Gegenstände im Zustande relativer Ruhe miteinander verglichen werden. Es ist dann einleuchtend, daß jedes Naturgesetz, das in bezug auf S gilt, in genau gleicher Form auch in bezug auf S' gilt, falls S und S' relativ zueinander ruhen. Das Relativitätsprinzip verlangt jene vollkommene Übereinstimmung auch für den Fall, daß S' relativ zu S in gleichförmiger Translationsbewegung begriffen ist. Im speziellen muß sich also für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum in bezug auf beide Bezugssysteme dieselbe Zahl ergeben.

Ein Punktereignis sei relativ zu S durch die Variabeln x, y, z, t relativ zu S' durch die Variabeln x', y', z', t', bestimmt, wobei S und S' beschleunigungsfrei und relativ zueinander bewegt seien. Wir fragen nach den Gleichungen, welche zwischen den erstgenannten und den letztgenannten Variabeln bestehen.

Von diesen Gleichungen können wir sofort aussagen, daß sie in bezug auf die genannten Variabeln linear sein müssen, weil die Homogenitätseigenschaften des Raumes und der Zeit dies erfordern. Daraus folgt im speziellen, daß die Koordinatenebenen von S' — auf das Bezugssystem S bezogen — gleichförmig bewegte Ebenen sind; doch werden diese Ebenen im allgemeinen nicht aufeinander senkrecht stehen. Wählen wir jedoch die Lage der x'-Achse so, daß letztere — auf S bezogen — die gleiche Richtung hat, wie die auf S bezogene Translationsbewegung von S', so folgt aus Symmetriegründen, daß die auf S bezogenen Koordinatenebenen von S' aufeinander senkrecht stehen müssen. Wir können und wollen die Lagen der beiden Koordinatensysteme im speziellen so wählen, daß die x-Achse von S und die x'-Achse von S' dauernd zusammenfallen und daß die auf S bezogene y'-Achse von S' parallel der y-Achse von S ist. Ferner wollen wir als Anfangspunkt der Zeit in beiden Systemen den Augenblick wählen, in welchem die Koordinatenanfangspunkte koinzidieren; dann sind die gesuchten linearen Transformationsgleichungen homogen.

Aus der nun bekannten Lage der Koordinatenebenen von S' relativ

zu S schließen wir unmittelbar, daß je zwei der folgenden Gleichungen gleichbedeutend sind:

$$x' = o \quad \text{und} \quad x - vt = o$$
$$y' = o \quad \text{und} \quad y = o$$
$$z' = o \quad \text{und} \quad z = o$$

Drei der gesuchten Transformationsgleichungen sind also von der Form:

$$x' = a(x - vt)$$
$$y' = by$$
$$z' = cz.$$

Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume in bezug auf beide Bezugssysteme gleich c ist, so müssen die beiden Gleichungen:

$$x^2 + y^2 + z^2 = c^2 t^2$$

und

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = c^2 t'^2$$

gleichbedeutend sein. Hieraus und aus den soeben für x', y', z' gefundenen Ausdrücken schließt man nach einfacher Rechnung, daß die gesuchten Transformationsgleichungen von der Form sein müssen:

$$t' = \varphi(v) \cdot \beta \cdot \left(t - \frac{v}{c^2} x\right)$$
$$x' = \varphi(v) \cdot \beta \cdot (x - vt)$$
$$y' = \varphi(v) \cdot y$$
$$z' = \varphi(v) \cdot z.$$

Dabei ist

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

gesetzt.

Die noch unbestimmt gebliebene Funktion von v wollen wir nun bestimmen. Führen wir ein drittes mit S und S' gleichwertiges Bezugssystem S'' ein, welches relativ zu S' mit der Geschwindigkeit $-v$ bewegt und ebenso relativ zu S' orientiert ist, wie S' relativ zu S, so erhalten wir durch zweimalige Anwendung der eben erlangten Gleichungen

$$t'' = \varphi(v) \cdot \varphi(-v) \cdot t$$
$$x'' = \varphi(v) \cdot \varphi(-v) \cdot x$$
$$y'' = \varphi(v) \cdot \varphi(-v) \cdot y$$
$$z'' = \varphi(v) \cdot \varphi(-v) \cdot z.$$

Da die Koordinatenanfangspunkte von S und S'' dauernd zu-

sammenfallen, die Achsen gleich orientiert und die Systeme „gleichwertige“ sind, so ist diese Substitution die identische[1]), so daß

$$\varphi(v) \cdot \varphi(-v) = 1 .$$

Da ferner die Beziehung zwischen y und y' vom Vorzeichen von v nicht abhängen kann, ist,

$$\varphi(v) = \varphi(-v) .$$

Es ist also[2]) $\varphi(v) = 1$, und die Transformationsgleichungen lauten

$$\left.\begin{aligned} t' &= \beta\left(t - \frac{v}{c^2}x\right) \\ x' &= \beta(x - vt) \\ y' &= y \\ z' &= z \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

wobei

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} .$$

Löst man die Gleichungen (1) nach x, y, z, t auf, so erhält man die nämlichen Gleichungen, nur daß die „gestrichenen“ durch die gleichnamigen „ungestrichenen“ Größen und umgekehrt ersetzt sind, und v durch $-v$ ersetzt ist. Es folgt dies auch unmittelbar aus dem Relativitätsprinzip und aus der Erwägung, daß S relativ zu S' eine Paralleltranslation in Richtung der X'-Achse mit der Geschwindigkeit $-v$ ausführt.

Allgemein erhält man gemäß dem Relativitätsprinzip aus jeder richtigen Beziehung zwischen „gestrichenen“ (mit Bezug auf S' definierten) und „ungestrichenen“ (mit Bezug auf S definierten) Größen oder zwischen Größen nur einer dieser Gattungen wieder eine richtige Beziehung, wenn man die ungestrichenen durch die entsprechenden gestrichenen Zeichen und umgekehrt sowie v durch $-v$ ersetzt.

§ 4. Folgerungen aus den Transformationsgleichungen, starre Körper und Uhren betreffend.

1. Relativ zu S' ruhe ein Körper. x_1', y_1', z_1' und x_2' y_2' z_2' seien die auf S' bezogenen Koordinaten zweier materieller Punkte desselben. Zwischen den Koordinaten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 dieser Punkte in

---

1) Dieser Schluß ist auf die physikalische Voraussetzung gegründet, daß die Länge eines Maßstabes, sowie die Ganggeschwindigkeit einer Uhr dadurch keine dauernde Änderung erleiden, daß diese Gegenstände in Bewegung gesetzt und wieder zur Ruhe gebracht werden.

2) $\varphi(v) = -1$ kommt offenbar nicht in Betracht.

bezug auf das Bezugssystem S bestehen zu jeder Zeit t von S nach den soeben abgeleiteten Transformationsgleichungen die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} x_2 - x_1 &= \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\,(x_2' - x_1') \\ y_2 - y_1 &= y_2' - y_1' \\ z_2 - z_1 &= z_2' - z_1' \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (2)$$

Die kinematische Gestalt eines in gleichförmiger Translationsbewegung begriffenen Körpers hängt also ab von dessen Geschwindigkeit relativ zum Bezugssystem, und zwar unterscheidet sich die kinematische Gestalt des Körpers von seiner geometrischen Gestalt lediglich durch eine Verkürzung in Richtung der Relativbewegung im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$. Eine Relativbewegung von Bezugssystemen mit Überlichtgeschwindigkeit ist mit unseren Prinzipien nicht vereinbar.

2. Im Koordinatenanfangspunkt von S' sei eine Uhr ruhend angeordnet, welche ν_0 mal schneller laufe als die zur Zeitmessung in den Systemen S und S' benutzten Uhren, d. h. diese Uhr führe ν_0-Perioden aus in einer Zeit, in welcher die Angabe einer relativ zu ihr ruhenden Uhr von der Art der in S und S' zur Zeitmessung benutzten Uhren um eine Einheit zunimmt. Wie schnell geht die erstgenannte Uhr vom System S aus betrachtet?

Die betrachtete Uhr beendet jeweilen eine Periode in den Zeitepochen $t_n' = \frac{n}{\nu_0}$, wobei n die ganzen Zahlen durchläuft, und für die Uhr dauernd $x' = 0$ ist. Hieraus erhält man mit Hilfe der beiden ersten Transformationsgleichungen für die Zeitepochen t_n, in denen die Uhr, von S aus betrachtet, jeweilen eine Periode beendet

$$t_n = \beta\, t_n' = \frac{\beta}{\nu_0}\, n\,.$$

Vom System S aus betrachtet führt die Uhr also, pro Zeiteinheit $\nu = \frac{\nu_0}{\beta} = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ Perioden aus; oder: eine relativ zu einem Bezugssystem mit der Geschwindigkeit v gleichförmig bewegte Uhr geht von diesem Bezugssystem aus beurteilt im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ langsamer als die nämliche Uhr, falls sie relativ zu jenem Bezugssystem ruht.

Die Formel $\nu = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ gestattet eine sehr interessante

Anwendung. Herr J. Stark hat im vorigen Jahre gezeigt[1]), daß die die Kanalstrahlen bildenden Ionen Linienspektra emittieren, indem er eine als Dopplereffekt zu deutende Verschiebung von Spektrallinien beobachtete.

Da der einer Spektrallinie entsprechende Schwingungsvorgang wohl als ein intraatomischer Vorgang zu betrachten ist, dessen Frequenz durch das Ion allein bestimmt ist, so können wir ein solches Ion als eine Uhr von bestimmter Frequenzzahl ν_0 ansehen, welch letztere man z. B. erhält, wenn man das von gleich beschaffenen, relativ zum Beobachter ruhenden Ionen ausgesandte Licht untersucht. Die obige Betrachtung zeigt nun, daß der Einfluß der Bewegung auf die von dem Beobachter zu ermittelnde Lichtfrequenz durch den Dopplereffekt noch nicht vollständig gegeben ist. Die Bewegung verringert vielmehr außerdem die (scheinbare) Eigenfrequenz der emittierenden Ionen gemäß obiger Beziehung.[2])

§ 5. Additionstheorem der Geschwindigkeiten.

Relativ zum System S' bewege sich ein Punkt gleichförmig gemäß den Gleichungen

$$\begin{aligned} x' &= u_x' t' \\ y' &= u_y' t' \\ z' &= u_z' t'. \end{aligned}$$

Ersetzt man x', y', z', t' durch ihre Ausdrücke in x, y, z, t vermittels der Transformationsgleichungen (1), so erhält man x, y, z in Funktion von t, also auch die Geschwindigkeitskomponenten w_x, w_y, w_z des Punktes in bezug auf S. Es ergibt sich so

$$\left.\begin{aligned} u_x &= \frac{u_x' + v}{1 + \frac{v u_x'}{c^2}}, \\ u_y &= \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v u_x'}{c^2}}\, u_y', \\ u_z &= \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v u_x'}{c^2}}\, u_z' \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 21, 401, 1906.

2) Vgl. hierzu § 6 Gleich. (4a).

Das Gesetz vom Parallelogramm der Geschwindigkeiten gilt also nur in erster Annäherung. Setzen wir

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$
$$u'^2 = u_x'^2 + u_y' + u_z'^2$$

und bezeichnen wir mit α den Winkel zwischen der x'-Achse (v) und der Bewegungsrichtung des Punktes in bezug auf S' (u'), so ist

$$u = \frac{\sqrt{(v^2 + u'^2 + 2 v u' \cos\alpha) - \left(\frac{v u' \sin\alpha}{c^2}\right)^2}}{1 + \frac{v u' \cos\alpha}{c^2}}.$$

Sind beide Geschwindigkeiten (v und u') gleichgerichtet, so hat man:

$$u = \frac{v + u'}{1 + \frac{v u'}{c^2}}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß aus der Zusammensetzung zweier Geschwindigkeiten, welche kleiner sind als c, stets eine Geschwindigkeit resultiert, die kleiner als c ist. Setzt man nämlich $v = c - k$, $u' = c - \lambda$, wobei k und λ positiv und kleiner als c seien, so ist:

$$u = c\,\frac{2c - k - \lambda}{2c - k - \lambda + \frac{k\lambda}{c}} < c.$$

Es folgt ferner, daß die Zusammensetzung der Lichtgeschwindigkeit c und einer „Unterlichtgeschwindigkeit" wieder die Lichtgeschwindigkeit c ergibt.

Aus dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten ergibt sich ferner noch die interessante Folgerung, daß es keine Wirkung geben kann, welche zur willkürlichen Signalgebung verwendet werden kann, und die sich schneller fortpflanzt als das Licht im Vakuum. Es erstrecke sich nämlich längs der x-Achse von S ein Materialstreifen, relativ zu welchem sich eine gewisse Wirkung (vom Materialstreifen aus beurteilt) mit der Geschwindigkeit W fortzupflanzen vermöge, und es befinde sich sowohl im Punkte $x = 0$ (Punkt A) als auch im Punkte $x = \lambda$ (Punkt B) der x-Achse ein relativ zu S ruhender Beobachter. Der Beobachter in A sende vermittels der oben genannten Wirkung Zeichen zu dem Beobachter in B durch den Materialstreifen, welch letzterer nicht ruhe, sondern mit der Geschwindigkeit $v (< c)$ sich in der negativen x-Richtung bewege. Das Zeichen wird dann, wie aus der ersten der Gleichungen (3) hervorgeht, mit der Geschwindigkeit

$\dfrac{W-v}{1-\dfrac{Wv}{c^2}}$ von A nach B übertragen. Die hierzu nötige Zeit T ist also

$$T = l\,\frac{1-\dfrac{Wv}{c^2}}{W-v}\,.$$

Die Geschwindigkeit v kann jeglichen Wert unter c annehmen. Wenn also $W > c$ ist, wie wir angenommen haben, so kann man v stets so wählen, daß $T < O$. Dies Resultat besagt, daß wir einen Übertragungsmechanismus für möglich halten müßten, bei dessen Benutzung die erzielte Wirkung der Ursache vorangeht. Wenn dies Resultat auch, meiner Ansicht nach, rein logisch genommen, keinen Widerspruch enthält, so widerstreitet es doch derart dem Charakter unserer gesamten Erfahrung, daß durch dasselbe die Unmöglichkeit der Annahme $W > c$ zur Genüge erwiesen erscheint.

§ 6. Anwendungen der Transformationsgleichungen auf einige Probleme der Optik.

Der Lichtvektor einer im Vakuum sich fortpflanzenden ebenen Lichtwelle sei, auf das System S bezogen, proportional zu

$$\sin \omega \left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right),$$

auf S' bezogen sei der Lichtvektor des nämlichen Vorganges proportional zu

$$\sin \omega' \left(t' - \frac{l'x' + m'y' + n'z'}{c}\right).$$

Die im § 3 entwickelten Transformationsgleichungen verlangen, daß zwischen den Größen ω, l, m, n und ω', l', m', n' die folgenden Beziehungen bestehen:

$$\left.\begin{aligned}
\omega' &= \omega\beta\left(1 - l\frac{v}{c}\right)\\
l' &= \frac{l - \dfrac{v}{c}}{1 - l\dfrac{v}{c}}\\
m' &= \frac{m}{\beta\left(1 - l\dfrac{v}{c}\right)}\\
n' &= \frac{n}{\beta\left(1 - l\dfrac{v}{c}\right)}
\end{aligned}\right| \quad \ldots\ldots\ldots (4)$$

Die Formel für ω' wollen wir in zwei verschiedenen Weisen deuten, je nachdem wir uns den Beobachter als bewegt und die (unendlich ferne) Lichtquelle als ruhend, oder umgekehrt ersteren als ruhend und letztere als bewegt betrachten.

1. Ist ein Beobachter relativ zu einer unendlich fernen Lichtquelle von der Frequenz ν mit der Geschwindigkeit v derart bewegt, daß die Verbindungslinie „Lichtquelle-Beobachter" mit der auf ein relativ zur Lichtquelle ruhendes Koordinatensystem bezogenen Geschwindigkeit des Beobachters den Winkel φ bildet, so ist die von dem Beobachter wahrgenommene Frequenz ν' des Lichtes gegeben durch die Gleichung

$$\nu' = \nu \frac{1 - \cos\varphi \frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

2. Ist eine Lichtquelle, welche bezogen auf ein mit ihr bewegtes System die Frequenz ν_0 besitzt, derart bewegt, daß die Verbindungslinie „Lichtquelle-Beobachter" mit der auf ein relativ zum Beobachter ruhendes System bezogenen Geschwindigkeit der Lichtquelle den Winkel φ bildet, so ist die vom Beobachter wahrgenommene Frequenz ν durch die Gleichung gegeben

$$\nu = \nu_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \cos\varphi \frac{v}{c}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4\text{a})$$

Die beiden letzten Gleichungen drücken das Dopplersche Prinzip in seiner allgemeinen Fassung aus; die letzte Gleichung läßt erkennen, wie die beobachtbare Frequenz des von Kanalstrahlen emittierten (bezw. absorbierten) Lichtes von der Bewegungsgeschwindigkeit der die Strahlen bildenden Ionen und von der Richtung des Visierens abhängt.

Nennt man ferner φ bezw. φ' den Winkel zwischen der Wellennormale (Strahlrichtung) und der Richtung der Relativbewegung von S' gegen S (d. h. mit der x- bezw. x'-Achse), so nimmt die Gleichung für l' die Form an

$$\cos\varphi' = \frac{\cos\varphi - \frac{v}{c}}{1 - \cos\varphi \frac{v}{c}}.$$

Diese Gleichung zeigt den Einfluß der Relativbewegung des Beobachters auf den scheinbaren Ort einer unendlich fernen Lichtquelle (Aberration).

Wir wollen noch untersuchen, wie rasch sich das Licht in einem in Richtung des Lichtstrahles bewegten Medium fortpflanzt. Das Medium ruhe relativ zum System S', und der Lichtvektor sei proportional zu

$$\sin \omega' \left(t' - \frac{x'}{V'}\right)$$

bezw. zu

$$\sin \omega \left(t - \frac{x}{V}\right),$$

je nachdem der Vorgang auf S' oder auf S bezogen wird.

Die Transformationsgleichungen ergeben

$$\omega = \beta \omega' \left(1 + \frac{v}{V'}\right)$$

$$\frac{\omega}{V} = \beta \frac{\omega'}{V'} \left(1 + \frac{V' v}{c^2}\right).$$

Hierbei ist V' als aus der Optik ruhender Körper bekannte Funktion von ω' zu betrachten. Durch Division dieser Gleichungen erhält man

$$V = \frac{V' + v}{1 + \frac{V' v}{c^2}},$$

welche Gleichung man auch unmittelbar durch Anwendung des Additionstheorems der Geschwindigkeiten hätte erhalten können.[1]) Falls V' als bekannt anzusehen ist, löst die letzte Gleichung die Aufgabe vollständig. Falls aber nur die auf das „ruhende" System S bezogene Frequenz (ω) als bekannt anzusehen ist, wie z. B. bei dem bekannten Experiment von Fizeau, sind die beiden obigen Gleichungen in Verbindung mit der Beziehung zwischen ω' und V' zu verwenden zur Bestimmung der drei Unbekannten ω', V' und V.

Ist ferner G bezw. G' die auf S bezw. S' bezogene Gruppengeschwindigkeit, so ist nach dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten

$$G = \frac{G' + v}{1 + \frac{G' v}{c^2}}.$$

Da die Beziehung zwischen G' und ω' aus der Optik ruhender Körper zu entnehmen ist[2]), und ω' nach dem Obigen aus ω berechenbar ist, so ist die Gruppengeschwindigkeit G auch dann berechenbar,

1) Vgl. M. Laue, Ann. d. Phys. 23, 989, 1907.

2) Es ist nämlich $G' = \frac{V'}{1 + \frac{1}{V'} \frac{d V'}{d \omega'}}$.

wenn lediglich die auf S bezogene Frequenz des Lichtes sowie die Natur und die Bewegungsgeschwindigkeit des Körpers gegeben ist.

II. Elektrodynamischer Teil.

§ 7. Transformation der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen.

Wir gehen aus von den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\left\{u_x \varrho + \frac{\partial X}{\partial t}\right\} &= \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \\ \frac{1}{c}\left\{u_y \varrho + \frac{\partial Y}{\partial t}\right\} &= \frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x} \\ \frac{1}{c}\left\{u_z \varrho + \frac{\partial Z}{\partial t}\right\} &= \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (5)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial L}{\partial t} &= \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \\ \frac{1}{c}\frac{\partial M}{\partial t} &= \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \\ \frac{1}{c}\frac{\partial N}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (6)$$

In diesen Gleichungen bedeutet

(X, Y, Z) den Vektor der elektrischen Feldstärke,

(L, M, N) den Vektor der magnetischen Feldstärke,

$\varrho = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$ die 4π-fache Dichte der Elektrizität,

(u_x, u_y, u_z) den Geschwindigkeitsvektor der Elektrizität.

Diese Gleichungen in Verbindung mit der Annahme, daß die elektrischen Massen unveränderlich an kleine starre Körper (Ionen, Elektronen) gebunden seien, bilden die Grundlage der Lorentzschen Elektrodynamik und Optik bewegter Körper.

Transformiert man diese Gleichungen, welche in bezug auf das System S gelten mögen, mit Hilfe der Transformationsgleichungen (1) auf das relativ zu S wie bei den bisherigen Betrachtungen bewegte System S', so erhält man die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\left\{u_x' \varrho' + \frac{\partial X'}{\partial t'}\right\} &= \frac{\partial N'}{\partial y'} - \frac{\partial M'}{\partial z'} \\ \frac{1}{c}\left\{u_y' \varrho' + \frac{\partial Y'}{\partial t'}\right\} &= \frac{\partial L'}{\partial z'} - \frac{\partial N'}{\partial x'} \\ \frac{1}{c}\left\{u_z' \varrho' + \frac{\partial Z'}{\partial t'}\right\} &= \frac{\partial M'}{\partial x'} - \frac{\partial L'}{\partial z'} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots (5')$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{c}\frac{\partial L'}{\partial t'}&=\frac{\partial Y'}{\partial z'}-\frac{\partial Z'}{\partial y'}\\ \frac{1}{c}\frac{\partial M'}{\partial t'}&=\frac{\partial Z'}{\partial x'}-\frac{\partial X'}{\partial z'}\\ \frac{1}{c}\frac{\partial N'}{\partial t'}&=\frac{\partial X'}{\partial y'}-\frac{\partial Y'}{\partial x'}\end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (6')$$

wobei gesetzt ist:

$$\left.\begin{aligned}X'&=X\\ Y'&=\beta\left(Y-\frac{v}{c}N\right)\\ Z'&=\beta\left(Z+\frac{v}{c}M\right)\end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (7\,\mathrm{a})$$

$$\left.\begin{aligned}L'&=L\\ M'&=\beta\left(M+\frac{v}{c}Z\right)\\ N'&=\beta\left(N-\frac{v}{c}Y\right)\end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (7\,\mathrm{b})$$

$$\varrho'=\frac{\partial X'}{\partial x'}+\frac{\partial Y'}{\partial y'}+\frac{\partial Z'}{\partial z'}=\beta\left(1-\frac{v u_x}{c^2}\right)\varrho \quad \ldots \quad (8)$$

$$\left.\begin{aligned}u_x'&=\frac{u_x-v}{1-\frac{u_x v}{c^2}}\\ u_y'&=\frac{u_y}{\beta\left(1-\frac{u_x v}{c^2}\right)}\\ u_z'&=\frac{u_z}{\beta\left(1-\frac{u_x v}{c^2}\right)}\end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Die erlangten Gleichungen sind von derselben Gestalt wie die Gleichungen (5) und (6). Aus dem Relativitätsprinzip folgt andererseits, daß die elektrodynamischen Vorgänge, auf S' bezogen, nach den gleichen Gesetzen verlaufen wie die auf S bezogenen. Wir schließen hieraus zunächst, daß X', Y', Z' bezw. L', M', N' nichts anderes sind als die Komponenten der auf S' bezogenen elektrischen bezw. magnetischen Feldstärke.[1]) Da ferner gemäß den Umkehrungen der

1) Die Übereinstimmung der gefundenen Gleichungen mit den Gleichungen (5) und (6) läßt zwar die Möglichkeit offen, daß sich die Größen X' usw. von den auf S' bezogenen Feldstärken um einen konstanten Faktor unterscheiden. Daß dieser Faktor gleich 1 sein muß, läßt sich aber leicht auf ganz ähnliche Weise zeigen wie in § 3 bei der Funktion $\varphi(v)$.

Gleichungen (3) die in den Gleichungen (9) auftretenden Größen u_x', u_y', u_z' gleich sind den Geschwindigkeitskomponenten der Elektrizität in bezug auf S',) so ist ϱ' die auf S' bezogene Dichte der Elektrizität. Die elektrodynamische Grundlage der Maxwell-Lorentzschen Theorie entspricht also dem Prinzip der Relativität.

Zur Interpretation der Gleichungen (7a) bemerken wir folgendes. Es liege eine punktförmige Elektrizitätsmenge vor, welche relativ zu S ruhend in bezug auf S von der Größe „eins" sei, d. h. auf eine gleiche, ebenfalls in bezug auf S ruhende Elektrizitätsmenge im Abstand 1 cm die Kraft 1 Dyn ausübe. Nach dem Relativitätsprinzip ist diese elektrische Masse auch dann gleich „eins", wenn sie relativ zu S' ruht und von S' aus untersucht wird.[1]) Ruht diese Elektrizitätsmenge relativ zu S, so ist (X, Y, Z) definitionsgemäß gleich der auf sie wirkenden Kraft, wie sie z. B. mittels einer relativ zu S ruhenden Federwage gemessen werden könnte. Die analoge Bedeutung hat der Vektor (X', Y', Z') mit Bezug auf S'.

Gemäß den Gleichungen (7a) und (7b) kommt einer elektrischen bezw. magnetischen Feldstärke an und für sich keine Existenz zu, indem es von der Wahl des Koordinatensystems abhängen kann, ob an einer Stelle (genauer: in der örtlich-zeitlichen Umgebung eines Punktereignisses) eine elektrische bezw. magnetische Feldstärke vorhanden ist oder nicht. Man ersieht ferner, daß die bisher eingeführten „elektromotorischen" Kräfte, welche auf eine in einem Magnetfelde bewegte elektrische Masse wirken, nichts anderes sind als „elektrische" Kräfte, falls man ein zu der betrachteten elektrischen Masse ruhendes Bezugssystem einführt. Die Fragen über den Sitz jener elektromotorischen Kräfte (bei Unipolarmaschinen) werden daher gegenstandslos; die Antwort fällt nämlich verschieden aus, je nach der Wahl des Bewegungszustandes des benutzten Bezugssystems.

Die Bedeutung der Gleichung (8) erkennt man aus folgendem. Ein elektrisch geladener Körper ruhe relativ zu S'. Seine auf S' bezogene Gesamtladung ε' ist dann $\int \frac{\varrho'}{4\pi} dx'dy'dz'$. Wie groß ist seine Gesamtladung ε zu einer bestimmten Zeit t von S?

Aus den drei letzten der Gleichungen (1) folgt, daß für konstantes t die Beziehung gilt:

$$dx'dy'dz' = \beta\, dx\, dy\, dz\,.$$

1) Dieser Schluß gründet sich ferner auf die Annahme, daß die Größe einer elektrischen Masse von deren Bewegungsvorgeschichte unabhängig ist.

Gleichung (8) lautet in unserem Falle:

$$\varrho' = \frac{1}{\beta}\varrho.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, daß

$$\varepsilon' = \varepsilon$$

sein muß. Gleichung (8) sagt also aus, daß die elektrische Masse eine vom Bewegungszustand des Bezugssystems unabhängige Größe ist. Bleibt also die Ladung eines beliebig bewegten Körpers vom Standpunkt eines mitbewegten Bezugssystems konstant, so bleibt sie auch in bezug auf jedes andere Bezugssystem konstant.

Mit Hilfe der Gleichungen (1), (7), (8) und (9) läßt sich jedes Problem der Elektrodynamik und Optik bewegter Körper, in welchem nur Geschwindigkeiten, nicht aber Beschleunigungen eine wesentliche Rolle spielen, auf eine Reihe von Problemen der Elektrodynamik bezw. Optik ruhender Körper zurückführen.

Wir behandeln noch ein einfaches Anwendungsbeispiel für die hier entwickelten Beziehungen. Eine ebene, im Vakuum sich fortpflanzende Lichtwelle sei relativ zu S dargestellt durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} X &= X_0 \sin \Phi \qquad & L &= L_0 \sin \Phi \\ Y &= Y_0 \sin \Phi & M &= M_0 \sin \Phi \qquad\qquad \Phi = w\left(t - \frac{lx + my + nz}{c}\right) \\ Z &= Z_0 \sin \Phi & N &= N_0 \sin \Phi \end{aligned}$$

Wir fragen nach der Beschaffenheit dieser Welle, wenn dieselbe auf das System S' bezogen wird.

Durch Anwendung der Transformationsgleichungen (1) und (7) erhält man

$$\begin{aligned} X' &= X_0 \sin \Phi' & L' &= L_0 \sin \Phi' \\ Y' &= \beta\left(Y_0 - \frac{v}{c} N_0\right) \sin \Phi' & M' &= \beta\left(M_0 + \frac{v}{c} Z_0\right) \sin \Phi' \\ Z' &= \beta\left(Z_0 + \frac{v}{c} M_0\right) \sin \Phi' & N' &= \beta\left(N_0 - \frac{v}{c} Y_0\right) \sin \Phi' \end{aligned}$$

$$\Phi' = w'\left(t' - \frac{l'x' + m'y' + n'z'}{c}\right).$$

Daraus, daß die Funktionen X' usw. den Gleichungen (5') und (6') genügen müssen, folgt, daß auch in bezug auf S' Wellennormale, elektrische Kraft und magnetische Kraft aufeinander senkrecht stehen, und daß die beiden letzteren einander gleich sind. Die Beziehungen, die aus der Identität $\Phi = \Phi'$ fließen, haben wir schon in § 6 behandelt; wir haben hier nur noch Amplitude und Polarisationszustand der Welle in bezug auf S' zu ermitteln.

Wir wählen die X-Y-Ebene parallel zur Wellennormale und behandeln zunächst den Fall, daß die elektrische Schwingung parallel zur Z-Achse erfolgt. Dann haben wir zu setzen:

$$X_0 = 0 \qquad L_0 = -A \sin \varphi$$
$$Y_0 = 0 \qquad M_0 = -A \cos \varphi$$
$$Z_0 = A \qquad N_0 = 0,$$

wobei φ den Winkel zwischen Wellennormale und X-Achse bezeichnet. Es folgt nach dem Obigen

$$X' = 0 \qquad L' = -A \sin \varphi \sin \Phi'$$
$$Y' = 0 \qquad M' = \beta\left(-\cos\varphi + \frac{v}{c}\right) A \sin \Phi'$$
$$Z' = \beta\left(1 - \frac{v}{c}\cos\varphi\right) A \sin \varphi' \qquad N' = 0.$$

Bedeutet also A' die Amplitude der Welle in bezug auf S', so ist

$$A' = A \frac{1 - \frac{v}{c}\cos\varphi}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Für den Spezialfall, daß die magnetische Kraft senkrecht auf der Richtung der Relativbewegung und der Wellennormale steht, gilt offenbar die gleiche Beziehung. Da man aus diesen beiden Spezialfällen den allgemeinen Fall durch Superposition konstruieren kann, so folgt, daß bei der Einführung eines neuen Bezugssystems S' die Beziehung (10) allgemein gilt, und daß der Winkel zwischen der Polarisationsebene und einer zur Wellennormale und zur Richtung der Relativbewegung parallelen Ebene in den beiden Bezugssystemen derselbe ist.

III. Mechanik des materiellen Punktes (Elektrons).

§ 8. Ableitung der Bewegungsgleichungen des (langsam beschleunigten) materiellen Punktes bezw. Elektrons.

In einem elektromagnetischen Felde bewege sich ein mit einer elektrischen Ladung ε versehenes Teilchen (im folgenden „Elektron" genannt), über dessen Bewegungsgesetz wir folgendes annehmen:

Ruht das Elektron in einem bestimmten Zeitpunkt in bezug auf ein (beschleunigungsfreies) System S', so erfolgt dessen Bewegung im nächsten Zeitteilchen in bezug auf S' nach den Gleichungen

$$\mu \frac{d^2 x_0'}{dt'^2} = \varepsilon X'$$
$$\mu \frac{d^2 y_0'}{dt'^2} = \varepsilon Y'$$
$$\mu \frac{d^2 z_0'}{dt'^2} = \varepsilon Z',$$

wobei x_0', y_0', z_0' die Koordinaten des Elektrons in bezug auf S' bezeichnen, und μ eine Konstante bedeutet, welche wir die Masse des Elektrons nennen.

Wir führen ein System S ein, relativ zu welchem S' wie bei unseren bisherigen Untersuchungen bewegt sei, und transformieren unsere Bewegungsgleichungen mittels der Transformationsgleichungen (1) und (7a).

Erstere lauten in unserem Falle

$$t' = \beta\left(t - \frac{v}{c^2} x_0\right)$$
$$x_0' = \beta(x_0 - vt)$$
$$y_0' = y_0$$
$$z_0' = z_0 .$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir, indem wir $\frac{dx_0}{dt} = \dot{x}_0$ usw. setzen:

$$\frac{dx_0'}{dt'} = \frac{\beta(\dot{x}_0 - v)}{\beta\left(1 - \frac{v\dot{x}_0}{c^2}\right)} \text{ usw.}$$

$$\frac{d^2 x_0'}{dt'^2} = \frac{\frac{d}{dt}\left\{\frac{dx_0'}{dt'}\right\}}{\beta\left(1 - \frac{v\dot{x}_0}{c^2}\right)} = \frac{1}{\beta}\,\frac{\left(1 - \frac{v\dot{x}_0}{c^2}\right)\ddot{x}_0 + (\dot{x}_0 - v)\frac{v\ddot{x}_0}{c^2}}{\left(1 - \frac{v\dot{x}_0}{c^2}\right)^3} \text{ usw.}$$

Setzt man diese Ausdrücke, nachdem man in ihnen $\dot{x}_0 = v$, $\dot{y}_0 = 0$, $\dot{z}_0 = 0$ gesetzt hat, in die obigen Gleichungen ein, so erhält man, indem man gleichzeitig X', Y', Z' mittels der Gleichungen (7a) ersetzt

$$\mu\beta^3 \ddot{x}_0 = \varepsilon X$$
$$\mu\beta \ddot{y}_0 = \varepsilon\left(Y - \frac{v}{c} N\right)$$
$$\mu\beta \ddot{z}_0 = \varepsilon\left(Z + \frac{v}{c} M\right).$$

Diese Gleichungen sind die Bewegungsgleichungen des Elektrons für den Fall, daß in dem betreffenden Augenblick $\dot{x}_0 = v$, $\dot{y}_0 = o$, $\dot{z}_0 = o$ ist. Man kann also auf den linken Seiten statt v die durch die Gleichung

$$q = \sqrt{\dot{x}_0^{\,2} + \dot{y}_0^{\,2} + \dot{z}_0^{\,2}}$$

definierte Geschwindigkeit q einsetzen und auf den rechten Seiten v durch $\dot{x}_0$ ersetzen. Außerdem fügen wir die durch zyklische Vertauschung aus $\frac{\dot{x}_0}{c} M$ und $-\frac{\dot{x}_0}{c} N$ zu gewinnenden Glieder, welche in dem betrachteten Spezialfalle verschwinden, an den entsprechenden Stellen hinzu. Indem wir den Index bei x_0 usw. weglassen, erhalten wir so die für den betrachteten Spezialfall mit den obigen gleichbedeutenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left\{\frac{\mu \dot{x}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\} &= K_x \\ \frac{d}{dt}\left\{\frac{\mu \dot{y}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\} &= K_y \\ \frac{d}{dt}\left\{\frac{\mu \dot{z}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\} &= K_z\,, \end{aligned}\right| \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

wobei gesetzt ist:

$$\left.\begin{aligned} K_x &= \varepsilon\left\{X + \frac{\dot{y}}{c} N - \frac{\dot{z}}{c} M\right\} \\ K_y &= \varepsilon\left\{Y + \frac{\dot{z}}{c} L - \frac{\dot{x}}{c} N\right\} \\ K_z &= \varepsilon\left\{Z + \frac{\dot{x}}{c} M - \frac{\dot{y}}{c} L\right\} \end{aligned}\right| \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

Diese Gleichungen ändern ihre Form nicht, wenn man ein neues, relativ ruhendes Koordinatensystem mit anders gerichteten Achsen einführt. Sie gelten daher allgemein, nicht nur, wenn $\dot{x} = \dot{z} = 0$ ist.

Den Vektor (K_x, K_y, K_z) nennen wir die auf den materiellen Punkt wirkende Kraft. In dem Falle, daß q^2 gegen c^2 verschwindet, gehen K_x, K_y, K_z nach Gleichungen (11) in die Kraftkomponenten gemäß Newtons Definition über. Im nächsten Paragraphen ist ferner dargelegt, daß in der Relativitätsmechanik jener Vektor auch im übrigen dieselbe Rolle spielt wie die Kraft in der klassischen Mechanik.

Wir wollen an den Gleichungen (11) auch in dem Falle festhalten, daß die auf den Massenpunkt ausgeübte Kraftwirkung nicht elektromagnetischer Natur ist. In diesem Falle haben die Gleichungen

(11) keinen physikalischen Inhalt, sondern sie sind dann als Definitionsgleichungen der Kraft aufzufassen.

§ 9. Bewegung des Massenpunktes und mechanische Prinzipien.

Multipliziert man die Gleichungen (5) und (6) der Reihe nach mit $\frac{X}{4\pi}, \frac{Y}{4\pi} \ldots \frac{N}{4\pi}$ und integriert über einen Raum, an dessen Grenzen die Feldstärken verschwinden, so erhält man

$$\int \frac{\varrho}{4\pi}(u_x X + u_y Y + u_z Z) d\omega + \frac{d E_e}{d t} = 0, \quad \ldots \quad (13)$$

wobei

$$E_e = \int \left[\frac{1}{8\pi}(X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{1}{8\pi}(L^2 + M^2 + N^2)\right] d\omega$$

die elektromagnetische Energie des betrachteten Raumes ist. Das erste Glied der Gleichung (13) ist nach dem Energieprinzip gleich der Energie, welche vom elektromagnetischen Felde pro Zeiteinheit an die Träger der elektrischen Massen abgegeben wird. Sind elektrische Massen mit einem materiellen Punkte starr verbunden (Elektron), so ist der auf sie entfallende Anteil jenes Gliedes gleich dem Ausdruck

$$\varepsilon(X\dot{x} + Y\dot{y} + Z\dot{z}),$$

wenn (X, Y, Z) die äußere elektrische Feldstärke bezeichnet, d. h. die Feldstärke abzüglich derjenigen, welche von der Ladung des Elektrons selbst herrührt. Dieser Ausdruck geht vermöge der Gleichungen (12) über in

$$K_x\dot{x} + K_y\dot{y} + K_z\dot{z}.$$

Der im vorigen Paragraph als „Kraft" bezeichnete Vektor (K_x, K_y, K_z) steht also zu der geleisteten Arbeit in derselben Beziehung wie bei der Newtonschen Mechanik.

Multipliziert man also die Gleichungen (11) der Reihe nach mit $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$, addiert und integriert über die Zeit, so muß sich die kinetische Energie des materiellen Punktes (Elektrons) ergeben. Man erhält

$$\int (K_x\dot{x} + K_y\dot{y} + K_z\dot{z}) dt = \frac{\mu c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} + \text{const.} \quad \ldots \quad (14)$$

Daß die Bewegungsgleichungen (11) mit dem Energieprinzip im Einklang sind, ist damit gezeigt. Wir wollen nun dartun, daß sie auch dem Prinzip von der Erhaltung der Bewegungsgröße entsprechen.

Multipliziert man die zweite und dritte der Gleichungen (5) und

die zweite und dritte der Gleichungen (6) der Reihe nach mit $\frac{N}{4\pi}$, $\frac{-M}{4\pi}$, $\frac{-Z}{4\pi}$, $\frac{Y}{4\pi}$, addiert und integriert über einen Raum, an dessen Grenzen die Feldstärken verschwinden, so erhält man

$$\frac{d}{dt}\left[\int\frac{1}{4\pi c}(YN-ZM)d\omega\right]+\int\frac{\varrho}{4\pi}\left(X+\frac{u_y}{c}N-\frac{u_z}{c}M\right)d\omega=0 \quad (15)$$

oder gemäß den Gleichungen (12)

$$\frac{d}{dt}\left[\int\frac{1}{4\pi c}(YN-ZM)d\omega\right]+\Sigma K_x=0 \quad . \quad . \quad . \quad (15\text{a})$$

Sind die elektrischen Massen an frei bewegliche materielle Punkte (Elektronen) gebunden, so geht diese Gleichung vermöge (11) über in

$$\frac{d}{dt}\left[\int\frac{1}{4\pi c}(YN-ZM)\right]+\Sigma\left\{\frac{\mu\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\}=0 \quad . \quad . \quad (15\text{b})$$

Diese Gleichung drückt in Verbindung mit den durch zyklische Vertauschung zu gewinnenden den Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße in dem hier betrachteten Falle aus. Die Größe $\xi=\frac{\mu\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ spielt also die Rolle der Bewegungsgröße des materiellen Punktes, und es ist gemäß Gleichungen (11) wie in der klassischen Mechanik

$$\frac{d\xi}{dt}=K_x.$$

Die Möglichkeit, eine Bewegungsgröße des materiellen Punktes einzuführen, beruht darauf, daß in den Bewegungsgleichungen die Kraft bezw. das zweite Glied der Gleichung (15) als Differentialquotient nach der Zeit dargestellt werden kann.

Man sieht ferner unmittelbar, daß unseren Bewegungsgleichungen des materiellen Punktes die Form der Bewegungsgleichungen von Lagrange gegeben werden kann; denn es ist gemäß Gleichungen (11)

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{\partial H}{\partial\dot{x}}\right]=K_x \text{ usw.},$$

wobei

$$H=-\mu c^2\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}+\text{const}$$

gesetzt ist. Die Bewegungsgleichungen lassen sich auch darstellen in der Form des Hamiltonschen Prinzips

$$\int_{t_0}^{t_1} (dH + A)\,dt = 0\,,$$

wobei die Zeit t sowie die Anfangs- und Endlage unvariiert bleibt und A die virtuelle Arbeit bezeichnet:

$$A = K_x \partial x + K_y \partial y + K_z \partial z\,.$$

Endlich stellen wir noch die Hamiltonschen kanonischen Bewegungsgleichungen auf. Hierzu dient die Einführung der „Impulskoordinaten" (Komponenten der Bewegungsgröße) ξ, η, ζ, wobei wie oben gesetzt ist

$$\xi = \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} = \frac{\mu \dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \quad \text{usw.}$$

Betrachtet man die kinetische Energie L als Funktion von ξ, η, ζ und setzt $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \varrho^2$, so ergibt sich

$$L = \mu c^2 \sqrt{1 + \frac{\varrho^2}{\mu^2 c^2}} + \text{const}$$

und die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen werden:

$$\frac{d\xi}{dt} = K_x \qquad \frac{d\eta}{dt} = K_y \qquad \frac{d\zeta}{dt} = K_z$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial L}{\partial \xi} \qquad \frac{dy}{dt} = \frac{\partial L}{\partial \eta} \qquad \frac{dz}{dt} = \frac{\partial L}{\partial \zeta}\,.$$

§ 10. Über die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung der Theorie der Bewegung des materiellen Punktes. Kaufmannsche Untersuchung.

Eine Aussicht auf Vergleichung der im letzten Paragraphen abgeleiteten Resultate mit der Erfahrung ist nur da vorhanden, wo bewegte, mit einer elektrischen Ladung versehene Massenpunkte Geschwindigkeiten besitzen, deren Quadrat gegenüber c^2 nicht zu vernachlässigen ist. Diese Bedingung ist bei den rascheren Kathodenstrahlen und bei den von radioaktiven Substanzen ausgesandten Elektronenstrahlen (β-Strahlen) erfüllt.

Es gibt drei Größen bei Elektronenstrahlen, deren gegenseitige Beziehungen Gegenstand einer genaueren experimentellen Untersuchung sein können, nämlich das Erzeugungspotential bezw. die kinetische Energie der Strahlen, die Ablenkbarkeit durch ein elektrisches Feld und die Ablenkbarkeit durch ein magnetisches Feld.

Das Erzeugungspotential Π ist gemäß (14) gegeben durch die Formel

$$\Pi\varepsilon = \mu \left\{ \frac{c^2}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}} - 1 \right\}$$

Zur Berechnung der andern beiden Größen schreiben wir die letzte der Gleichungen (11) hin für den Fall, daß die Bewegung momentan parallel zur X-Achse ist; man erhält, falls man mit ε den absoluten Betrag der Ladung des Elektrons bezeichnet,

$$-\frac{d^2 x}{d t^2} = \frac{\varepsilon}{\mu} \sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}} \left(Z + \frac{q}{c} M\right).$$

Falls Z und M die einzigen ablenkenden Feldkomponenten sind, die Krümmung also in der XZ-Ebene erfolgt, ist der Krümmungsradius R der Bahn gegeben durch $\frac{q^2}{R} = \left[\frac{d^2 z}{d t^2}\right]$. Definiert man als elektrische bezw. magnetische Ablenkbarkeit die Größe $A_e = \frac{1}{R} : Z$ bzw. $A_m = \frac{1}{R} : M$ für den Fall, daß **nur** eine elektrische bezw. **nur** eine magnetische ablenkende Feldkomponente vorhanden ist, so hat man also

$$A_e = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}{q^2}$$

$$A_m = \frac{\varepsilon}{\mu} \frac{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}{c q}.$$

Bei Kathodenstrahlen kommen alle drei Größen, Π, A_e und A für die Messung in Betracht; es liegen jedoch noch keine Untersuchungen bei genügend raschen Kathodenstrahlen vor. Bei β-Strahlen sind (praktisch) nur die Größen A_e und A_m der Beobachtung zugänglich. Herr W. Kaufmann hat mit bewunderungswürdiger Sorgfalt die Beziehung zwischen A_m und A_e für die von einem Radium-Bromid-Körnchen ausgesandten β-Strahlen ermittelt.[1]

Sein Apparat, dessen hauptsächliche Teile in Fig. 1 in natürlicher Größe dargestellt sind, bestand im wesentlichen in einem lichtdichten, im Innern eines evakuierten Glasgefäßes befindlichen Messinggehäuse H, auf dessen Boden A in einer kleinen Vertiefung O sich das Radiumkörnchen befand. Die von ihm ausgehenden β-Strahlen durchlaufen

1) W. Kaufmann, Über die Konstitution des Elektrons. Ann. d. Phys. **19**, 1906. Die beiden Figuren sind der Kaufmannschen Arbeit entnommen.

den Zwischenraum zwischen zwei Kondensatorplatten P_1 und P_2, treten durch das Diaphragma D von 0,2 mm Durchmesser und fallen dann auf die photographische Platte. Die Strahlen wurden durch ein zwischen den Kondensatorplatten P_1 und P_2 gebildetes elektrisches Feld sowie

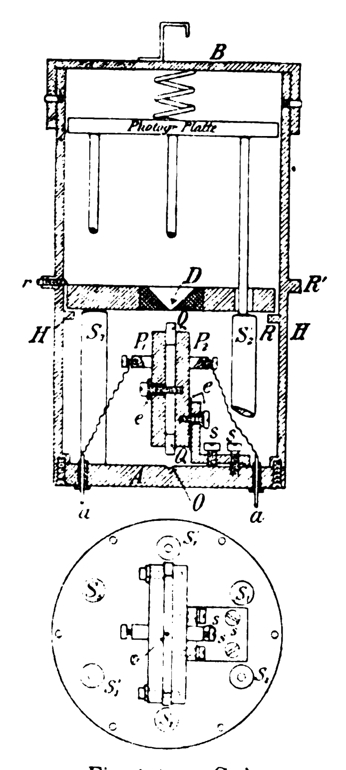


Fig. 1 (nat. Gr.).

durch ein von einem großen permanenten Magneten erzeugtes, in gleicher Richtung verlaufendes magnetisches Feld senkrecht dazu abgelenkt, so daß durch die Wirkung der Strahlen einer bestimmten Geschwindigkeit ein Punkt, durch die Wirkung der Teilchen von den verschiedenen Geschwindigkeiten zusammen eine Kurve auf der Platte markiert wurde.

Fig. 2 zeigt diese Kurve [1]), welche bis auf den Maßstab für Ab-

1) Die in der Figur angegebenen Maßzahlen bedeuten Millimeter auf der photographischen Platte. Die gezeichnete Kurve ist nicht genau die beobachtete, sondern die „auf unendlich kleine Ablenkung reduzierte" Kurve.

szisse und Ordinate die Beziehung zwischen A_m (Abszisse) und A_e (Ordinate) darstellt. Über der Kurve sind durch Kreuzchen der nach der Relativitätstheorie berechneten Kurve angegeben, wobei für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ der Wert $1{,}878 \cdot 10^7$ angenommen ist.

In Anbetracht der Schwierigkeit der Untersuchung möchte man geneigt sein, die Übereinstimmung als eine genügende anzusehen. Die vorhandenen Abweichungen sind jedoch systematisch und erheblich

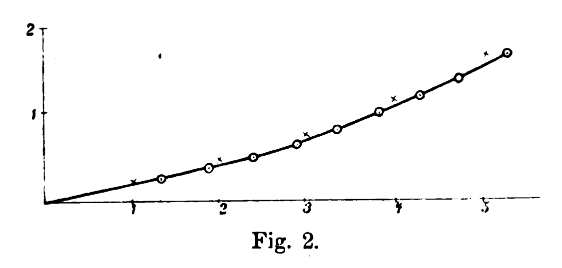


Fig. 2.

außerhalb der Fehlergrenze der Kaufmannschen Untersuchung. Daß die Berechnungen von Herrn Kaufmann fehlerfrei sind, geht daraus hervor, daß Herr Planck bei Benutzung einer anderen Berechnungsmethode zu Resultaten geführt wurde, die mit denen von Herrn Kaufmann durchaus übereinstimmen.[1])

Ob die systematischen Abweichungen in einer noch nicht gewürdigten Fehlerquelle oder darin ihren Grund haben, daß die Grundlagen der Relativitätstheorie nicht den Tatsachen entsprechen, kann wohl erst dann mit Sicherheit entschieden werden, wenn ein mannigfaltigeres Beobachtungsmaterial vorliegen wird.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Theorien der Elektronenbewegung von Abraham[2]) und von Bucherer[3]) Kurven liefern, die sich der beobachteten Kurve erheblich besser anschließen als die aus der Relativitätstheorie ermittelte Kurve. Jenen Theorien kommt aber nach meiner Meinung eine ziemlich geringe Wahrscheinlichkeit zu, weil ihre die Maße des bewegten Elektrons betreffenden Grundannahmen nicht nahe gelegt werden durch theoretische Systeme, welche größere Komplexe von Erscheinungen umfassen.

---

1) Vergl. M. Planck, Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. VIII. Jahrg. Nr. 20, 1906; IX. Jahrg. Nr. 14, 1907.

2) M. Abraham, Gött. Nachr. 1902.

3) A. H. Bucherer, Math. Einführung in die Elektronentheorie, S. 58, Leipzig 1904.

IV. Zur Mechanik und Thermodynamik der Systeme.

§ 11. Über die Abhängigkeit der Masse von der Energie.

Wir betrachten ein von einer für Strahlung nicht durchlässigen Hülle umgebenes physikalisches System. Dies System schwebe frei im Raume und sei keinen andern Kräften unterworfen, als den Einwirkungen elektrischer und magnetischer Kräfte des umgebenden Raumes. Durch letztere kann auf das System Energie in Form von Arbeit und Wärme übertragen werden, welche Energie im Innern des Systems irgendwelche Verwandlungen erfahren kann. Die von dem System aufgenommene Energie ist, auf das System S bezogen, gemäß (13) gegeben durch den Ausdruck

$$\int dE = \int dt \int \frac{\varrho}{4\pi}(X_a u_x + Y_a u_y + Z_a u_z)\, d\omega,$$

wobei (X_a, Y_a, Z_a) den Feldvektor des äußern, nicht zum System gerechneten Feldes und $\frac{\varrho}{4\pi}$ die Elektrizitätsdichte in der Hülle bedeutet. Diesen Ausdruck transformieren wir mittels der Umkehrungen der Gleichungen (7a), (8) und (9), indem wir berücksichtigen, daß gemäß den Gleichungen (1) die Funktionaldeterminante

$$\frac{D(x', y', z', t')}{D(x, y, z, t)}$$

gleich eins ist. Wir erhalten so

$$\int dE = \beta \int\int \frac{\varrho'}{4\pi}(u_x' X_a' + u_y' Y_a' + u_z' Z_a')\, d\omega'\, dt'$$
$$+ \beta v \int\int \frac{\varrho'}{4\pi}\left(X_a' + \frac{u_y'}{c} N_a' - \frac{u_z'}{c} M_a'\right) d\omega'\, dt',$$

oder, da auch in bezug auf S' das Energieprinzip gelten muß, in leicht verständlicher Schreibweise

$$dE = \beta\, dE' + \beta v \int [\Sigma K_x']\, dt'. \qquad (16)$$

Wir wollen diese Gleichung auf den Fall anwenden, daß sich das betrachtete System derart gleichförmig bewegt, daß es als Ganzes relativ zu dem Bezugssystem S' ruht. Dann dürfen wir, falls die Teile des Systems relativ zu S' so langsam bewegt sind, daß die Quadrate der Geschwindigkeiten relativ zu S' gegenüber c^2 zu vernachlässigen sind, in bezug auf S' die Sätze der Newtonschen Mechanik anwenden. Es kann also nach dem Schwerpunktsatz das betrachtete System (genauer gesagt, dessen Schwerpunkt) nur dann dauernd in Ruhe bleiben, wenn für jedes t'

$$\Sigma K_x' = 0$$

ist. Trotzdem braucht das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung (16) nicht zu verschwinden, weil die zeitliche Integration nicht zwischen zwei bestimmten Werten von t', sondern zwischen zwei bestimmten Werten von t auszuführen ist.

Wenn aber am Anfang und am Ende der betrachteten Zeitspanne keine äußeren Kräfte auf das Körpersystem wirken, so verschwindet jenes Glied, so daß wir einfach erhalten

$$dE = \beta \cdot dE'.$$

Aus dieser Gleichung schließen wir zunächst, daß die Energie eines (gleichförmig) bewegten Systems, das nicht unter dem Einfluß äußerer Kräfte steht, eine Funktion zweier Variabeln ist, nämlich der Energie E_0 des Systems relativ zu einem mitbewegten Bezugssystem[1]), und der Translationsgeschwindigkeit q des Systems, und wir erhalten

$$\frac{\partial E}{\partial E_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}.$$

Daraus folgt

$$E = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} E_0 + \varphi(q),$$

wobei $\varphi\ (q)$ eine vorläufig unbekannte Funktion von q ist. Den Fall, daß E_0 gleich 0 ist, d. h. daß die Energie des bewegten Sytems Funktion der Geschwindigkeit q allein ist, haben wir bereits in den § 8 und 9 untersucht. Aus Gleichung (14) folgt unmittelbar, daß wir zu setzen haben

$$\varphi(q) = \frac{\mu c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} + \text{const.}$$

Wir erhalten also

$$E = \left(\mu + \frac{E_0}{c^2}\right) \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}, \tag{16a}$$

wobei die Integrationskonstante weggelassen ist. Vergleicht man diesen Ausdruck für E mit dem in Gleichung (14) enthaltenen Ausdruck für die kinetische Energie des materiellen Punktes, so erkennt man, daß

1) Hier so wie im folgenden versehen wir ein Zeichen mit dem unteren Index „0“, um anzudeuten, daß die betreffende Größe sich auf ein relativ zu dem betrachteten physikalischen System ruhendes Bezugssystem bezieht. Da das betrachtete System relativ zu S' ruht, können wir also hier E' durch E_0 ersetzen.

beide Ausdrücke von derselben Form sind; bezüglich der Abhängigkeit der Energie von der Translationsgeschwindigkeit verhält sich das betrachtete physikalische System wie ein materieller Punkt von der Masse M, wobei M von dem Energieinhalt E_0 des Systems abhängt nach der Formel

$$M = \mu + \frac{E_0}{c^2} \,. \tag{17}$$

Dies Resultat ist von außerordentlicher theoretischer Wichtigkeit, weil in demselben die träge Masse und die Energie eines physikalischen Systems als gleichartige Dinge auftreten. Eine Masse μ ist in bezug auf Trägheit äquivalent mit einem Energieinhalt von der Größe μc^2. Da wir über den Nullpunkt von E_0 willkürlich verfügen können, sind wir nicht einmal imstande, ohne Willkür zwischen einer „wahren“ und einer „scheinbaren“ Masse des Systems zu unterscheiden. Weit natürlicher erscheint es, jegliche träge Masse als einen Vorrat von Energie aufzufassen.

Der Satz von der Konstanz der Masse ist nach unserem Resultat für ein einzelnes physikalisches System nur dann zutreffend, wenn dessen Energie konstant bleibt; er ist dann gleichbedeutend mit dem Energieprinzip. Allerdings sind die Änderungen, welche die Masse physikalischer Systeme bei den bekannten physikalischen Vorgängen erfährt, stets unmeßbar klein. Die Abnahme der Masse eines Systems, welches 1000 Gramm-Kalorien abgibt, beträgt z. B. $4{,}6 \cdot 10^{-11}$ gr.

Beim radioaktiven Zerfall eines Stoffes werden ungeheure Energiemengen frei; ist die bei einem derartigen Prozeß auftretende Verminderung der Masse nicht groß genug, um konstatiert zu werden?

Herr Planck schreibt hierüber: „Nach J. Precht[1]) entwickelt ein Grammatom Radium, wenn es von einer hinreichend dicken Bleischicht umgeben ist, pro Stunde $134{,}4 \times 225 = 30240$ gr-cal. Dies ergibt nach (17) für die Stunde eine Verminderung der Masse um

$$\frac{30240 \cdot 419 \cdot 10^5}{9 \cdot 10^{20}} \text{ gr} = 1{,}41 \cdot 10^{-6} \text{ mgr}$$

oder in einem Jahre eine Verminderung der Masse um 0,012 mgr. Dieser Betrag ist allerdings, besonders mit Rücksicht auf das hohe Atomgewicht des Radiums, immer noch so winzig, daß er wohl zunächst außer dem Bereich der möglichen Erfahrung liegt“. Es liegt nahe, sich zu fragen, ob man nicht durch Anwendung einer indirekten Methode zum Ziele kommen könnte. Es sei M das Atomgewicht des

1) J. Precht, Ann. d. Phys. 21, 599, 1906.

zerfallenden Atoms, m_1, m_2 etc. seien die Atomgewichte der Endprodukte des radioaktiven Zerfalls, dann muß sein

$$M - \Sigma m = \frac{E}{c^2},$$

wobei E die beim Zerfall eines Grammatoms entwickelte Energie bedeutet; diese kann berechnet werden, wenn man die bei stationärem Zerfall pro Zeiteinheit entwickelte Energie und die mittlere Zerfalldauer des Atoms kennt. Ob die Methode mit Erfolg angewendet werden kann, hängt in erster Linie davon ab, ob es radioaktive Reaktionen gibt, für welche $\frac{M - \Sigma m}{M}$ nicht allzu klein gegen 1 ist. Für den oben erwähnten Fall des Radiums ist — wenn man die Lebensdauer desselben zu 2600 Jahren annimmt — ungefähr

$$\frac{M - \Sigma m}{M} = \frac{12 \cdot 10^{-6} \cdot 2600}{250} = 0{,}00012\,.$$

Wenn also die Lebensdauer des Radiums einigermaßen richtig bestimmt ist, müßte man die in Betracht kommenden Atomgewichte auf fünf Stellen genau kennen, um unsere Beziehung prüfen zu können. Dies ist natürlich ausgeschlossen. Es ist indessen möglich, daß radioaktive Vorgänge bekannt werden, bei welchen ein bedeutend größerer Prozentsatz der Masse des ursprünglichen Atoms sich in Energie diverser Strahlungen verwandelt als beim Radium. Es liegt wenigstens nahe, sich vorzustellen, daß die Energieentwickelung beim Zerfall eines Atoms bei verschiedenen Stoffen nicht minder verschieden sei als die Raschheit des Zerfalls.

Im vorhergehenden ist stillschweigend vorausgesetzt, daß eine derartige Massenänderung mit dem zur Messung von Massen gewöhnlich benutzten Instrument, der Wage, gemessen werden könne, daß also die Beziehung

$$M = \mu + \frac{E_0}{c^2}$$

nicht nur für die träge Masse, sondern auch für die gravitierende Masse gelte, oder mit anderen Worten, daß Trägheit und Schwere eines Systems unter allen Umständen genau proportional seien. Wir hätten also auch z. B. anzunehmen, daß in einem Hohlraum eingeschlossene Strahlung nicht nur Trägheit, sondern auch Gewicht besitze. Jene Proportionalität zwischen träger und schwerer Masse gilt aber ausnahmslos für alle Körper mit der bisher erreichten Genauigkeit, so daß wir bis zum Beweise des Gegenteils die Allgemeingültigkeit

annehmen müssen. Wir werden ferner im letzten Abschnitt dieser Abhandlung ein neues, die Annahme stützendes Argument finden.

§ 12. Energie und Bewegungsgröße eines bewegten Systems.

Wir betrachten wieder wie im vorigen Paragraphen ein frei im Raume schwebendes System, welches von einer für Strahlung nicht durchlässigen Hülle umgeben ist. Mit X_a, Y_a, Z_a etc. bezeichnen wir wieder die Feldstärken des äußeren elektromagnetischen Feldes, welches den Energieaustausch des Systems mit anderen Systemen vermittle. Auf dies äußere Feld können wir die Betrachtungen anwenden, welche uns zu Formel (15) geführt haben, so daß wir erhalten

$$\frac{d}{dt}\left[\int \frac{1}{4\pi c}(Y_a N_a - Z_a M_a)\,d\omega\right] + \int \frac{\varrho}{4\pi}\left(X_a + \frac{u_y}{c} N_a - \frac{u_z}{c} M_a\right) d\omega = 0 .$$

Wir wollen nun annehmen, daß der Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße allgemein gelte. Dann muß der über die Systemhülle erstreckte Teil des zweiten Gliedes dieser Gleichung, als Differentialquotient nach der Zeit einer durch den Momentanzustand des Systems vollkommen bestimmten Größe G_x darstellbar sein, welche wir als die X-Komponente der Bewegungsgröße des Systems bezeichnen. Wir wollen nun das Transformationsgesetz der Größe G_x aufsuchen. Durch Anwendung der Transformationsgleichungen (1), (7), (8) und (9) erhalten wir auf ganz analogem Wege wie im vorigen Paragraphen die Beziehung

$$\int d\,G_x = \beta \int\!\!\int \frac{\varrho'}{4\pi}\left(X_a' + \frac{u_y'}{c} N_a' - \frac{u_z'}{c} M_a'\right) d\omega' \cdot dt' + \frac{\beta v}{c^2}\int\!\!\int \frac{\varrho'}{4\pi}(X_a u_x' + Y_a' u_y' + Z_a' u_z')\,d\omega \cdot dt'$$

oder

$$d\,G_x = \beta \frac{v}{c^2}\,d\,E' + \beta \int \left\{\Sigma K_x'\right\} dt'. \tag{18}$$

Der Körper bewege sich wieder beschleunigungsfrei, derart, daß er dauernd in bezug auf S' ruht, dann ist wieder

$$\Sigma K_x' = 0 .$$

Trotzdem die Grenzen der Zeitintegration von x' abhängen, verschwindet wieder das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung, wenn der Körper vor und nach der betrachteten Veränderung äußeren Kräften nicht ausgesetzt ist; es ist dann

$$d\,G_x = \beta\,\frac{v}{c^2}\,d\,E'.$$

Hieraus folgt, daß die Bewegungsgröße eines äußeren Kräften nicht ausgesetzten Systems eine Funktion nur zweier Variabeln ist, nämlich der Energie E_0 des Systems in bezug auf ein mitbewegtes Bezugssystem und der Translationsgeschwindigkeit q desselben. Es ist

$$\frac{\partial G}{\partial E_0} = \frac{\frac{q}{c^2}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}.$$

Hieraus folgt

$$G = \frac{q}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\cdot\left(\frac{E_0}{c^2}+\psi(q)\right),$$

wobei $\psi(q)$ eine vorläufig unbekannte Funktion von q ist. Da $\psi(q)$ nichts anderes ist als die Bewegungsgröße für den Fall, daß letztere durch die Geschwindigkeit allein bestimmt ist, schließen wir aus Formel (15b), daß

$$\psi(q) = \frac{\mu q}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}$$

ist. Wir erhalten also

$$G = \frac{q}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\left\{\mu + \frac{E_0}{c^2}\right\} \tag{18a}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem für die Bewegungsgröße des materiellen Punktes nur dadurch, daß an Stelle von μ die Größe $\left(\mu + \frac{E_0}{c^2}\right)$ tritt, im Einklang mit dem Resultat des vorigen Paragraphen.

Wir wollen nun Energie und Bewegungsgröße eines in bezug auf S ruhenden Körpers aufsuchen für den Fall, daß der Körper dauernden äußeren Kräften unterworfen ist. In diesem Falle ist zwar auch für jedes t'

$$\Sigma K_x' = 0,$$

aber das in den Gleichungen (16) und (18) auftretende Integral

$$\int [\Sigma K_x']\,dt'$$

verschwindet nicht, weil dasselbe nicht zwischen zwei bestimmten Werten von t', sondern von zwei bestimmten Werten von t zu er-

strecken ist. Da nach der Umkehrung der ersten der Gleichungen (1)

$$t = \beta \left(t' + \frac{v}{c^2} x' \right),$$

so sind die Grenzen für die Integration nach t' gegeben durch

$$\frac{t_1}{\beta} - \frac{v}{c^2} x' \quad \text{und} \quad \frac{t_2}{\beta} - \frac{v}{c^2} x',$$

wobei t_1 und t_2 von x', y', z' unabhängig sind. Die Grenzen der Zeitintegration in bezug auf S' sind also von der Lage der Angriffspunkte der Kräfte abhängig. Wir zerlegen das obige Integral in drei Integrale:

$$\int [\Sigma K_x'] \, dt' = \int\limits_{\frac{t_1}{\beta} - \frac{v}{c^2} x'}^{\frac{t_1}{\beta}} + \int\limits_{\frac{t_1}{\beta}}^{\frac{t_2}{\beta}} + \int\limits_{\frac{t_2}{\beta}}^{\frac{t_2}{\beta} - \frac{v x'}{c^2}}.$$

Das zweite dieser Integrale verschwindet, weil es konstante Zeitgrenzen hat. Wenn ferner die Kräfte K_x' beliebig rasch veränderlich sind, können wir die beiden anderen Integrale nicht auswerten; dann können wir bei Anwendung der hier benutzten Grundlagen von einer Energie bzw. Bewegungsgröße des Systems überhaupt nicht reden.[1] Falls sich aber jene Kräfte in Zeiten von der Größenordnung $\frac{v x'}{c^2}$ sehr wenig ändern; so können wir setzen:

$$\int\limits_{\frac{t_1}{\beta} - \frac{v x'}{c^2}}^{\frac{t_1}{\beta}} (\Sigma K_x') \, dt' = \Sigma K_x' \int\limits_{\frac{t_1}{\beta} - \frac{v x'}{c^2}}^{\frac{t_1}{\beta}} dt' = \frac{v}{c^2} \Sigma x' K_x'.$$

Nachdem das dritte Integral entsprechend ausgewertet ist, erhält man

$$\int (\Sigma K_x') \, dt' = - d \left\{ \frac{v}{c^2} \Sigma x' K_x' \right\}.$$

Nun ist die Berechnung der Energie und der Bewegungsgröße aus den Gleichungen (16) und (18) ohne Schwierigkeit auszuführen. Man erhält

$$E = \left(\mu + \frac{E_0}{c^2} \right) \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} - \frac{\frac{q^2}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \Sigma (\delta_0 K_{0\delta}) \qquad (16\text{b})$$

---

1) Vergl A. Einstein, Ann. d. Phys. **23**, § 2, 1907.

$$q = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \left(\mu + \frac{E_0 - \Sigma (\delta_0 K_{0\sigma})}{c^2} \right), \tag{18b}$$

wobei $K_{0\sigma}$ die in die Bewegungsrichtung fallende Komponente einer auf ein mitbewegtes Bezugssystem bezogenen Kraft, δ_0 den in demselben System gemessenen Abstand des Angriffspunktes jener Kraft von einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene bedeutet.

Besteht, wie wir im folgenden annehmen wollen, die äußere Kraft in einem von der Richtung unabhängigen, überall auf die Oberfläche des Systems senkrecht wirkenden Druck p_0, so ist im speziellen

$$\Sigma (\delta_0 K_{0\sigma}) = -p_0 V_0 , \tag{19}$$

wobei V_0 das auf ein mitbewegtes Bezugssystem bezogene Volumen des Systems ist. Die Gleichungen (16b) und (18b) nehmen dann die Form an

$$E = \left(\mu + \frac{E_0}{c^2} \right) \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} + \frac{\frac{q^2}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} p_0 V_0 \tag{16c}$$

$$G = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \left(\mu + \frac{E_0 + p_0 V_0}{c^2} \right). \tag{18c}$$

§ 13. Volumen und Druck eines bewegten Systems. Bewegungsgleichungen.

Wir haben uns zur Bestimmung des Zustandes des betrachteten Systems der Größen E_0, p_0, V_0 bedient, welche mit Bezug auf ein mit dem physikalischen System bewegtes Bezugssystem definiert sind. Wir können uns aber statt der genannten auch der entsprechenden Größen bedienen, welche mit Bezug auf dasselbe Bezugssystem definiert sind, wie die Bewegungsgröße G. Zu diesem Zweck müssen wir untersuchen, wie sich Volumen und Druck bei Einführung eines neuen Bezugssystems ändern.

Ein Körper ruhe in bezug auf das Bezugssystem S'. V' sei sein Volumen in bezug auf S', V sein Volumen in bezug auf S. Aus Gleichungen (2) folgt unmittelbar

$$\int dx \cdot dy \cdot dz = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \int dx' \cdot dy' \cdot dz'$$

oder

$$V = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot V'.$$

Ersetzt man gemäß der von uns benutzten Bezeichnungsweise V' durch V^0 und v durch q, so hat man

$$V = \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \cdot V_0. \tag{20}$$

Um ferner die Transformationsgleichung für die Druckkräfte zu ermitteln, müssen wir von den Transformationsgleichungen ausgehen, welche für Kräfte überhaupt gelten. Da wir ferner in § 8 die bewegenden Kräfte so definiert haben, daß sie durch die Kraftwirkungen elektromagnetischer Felder auf elektrische Massen ersetzt werden können, können wir uns hier darauf beschränken, die Transformationsgleichungen für letztere aufzusuchen.[1])

Die Elektrizitätsmenge ε ruhe in bezug auf S'. Die auf dieselbe wirkende Kraft ist gemäß den Gleichungen (12) gegeben durch die Gleichungen:

$$K_x = \varepsilon X \qquad K_x' = \varepsilon X'$$
$$K_y = \varepsilon\left(Y - \frac{v}{c} N\right) \qquad K_y' = \varepsilon Y'$$
$$K_z = \varepsilon\left(Z + \frac{v}{c} M\right) \qquad K_z' = \varepsilon Z'.$$

Aus diesen Gleichungen und den Gleichungen (7a) folgt:

$$\left.\begin{aligned} K_x' &= K_x \\ K_y' &= \beta \cdot K_y \\ K_z' &= \beta \cdot K_z \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Nach diesen Gleichungen lassen sich Kräfte berechnen, wenn sie in bezug auf ein mitbewegtes Bezugssystem bekannt sind.

Wir betrachten nun eine auf das relativ zu S' ruhende Flächenelement s' wirkende Druckkraft

$$K_x' = p' s' \cdot \cos l' = p' \cdot s_x'$$
$$K_y' = p' \cdot s' \cdot \cos m' = p' \cdot s_y'$$
$$K_z' = p' \cdot s' \cdot \cos n' = p' \cdot s_z',$$

wobei l', m', n' die Richtungscosinus der (nach dem Innern des Körpers gerichteten) Normale, s_y', s_y', s_z' die Projektionen von s' bedeuten. Aus den Gleichungen (2) folgt, daß

1) Durch diesen Umstand wird auch das in den vorhergehenden Untersuchungen benutzte Verfahren gerechtfertigt, welches darin bestand, daß wir einzig Wechselwirkung rein elektromagnetischer Art zwischen dem betrachteten System und seiner Umgebung einführten. Die Resultate gelten ganz allgemein.

$$s_x' = s_x$$
$$s_y' = \beta \cdot s_y$$
$$s_z' = \beta \cdot s_z\,,$$

wobei s_x, s_y, s_z die Projektionen des Flächenelements in bezug auf S sind. Für die Komponenten K_x, K_y, K_z der betrachteten Druckkraft in bezug auf S erhält man also aus den letzten drei Gleichungssystemen

$$K_x = K_x' = p' \cdot s_x' = p' \cdot s_x = p' \cdot s \cos l$$
$$K_y = \frac{1}{\beta} K_y' = \frac{1}{\beta} p' s_y' = p' \cdot s_y = p' \cdot s \cdot \cos m$$
$$K_z = \frac{1}{\beta} K_z' = \frac{1}{\beta} p' s_z' = p' \cdot s_z = p' \cdot s \cdot \cos n\,,$$

wobei s die Größe des Flächenelements, l, m, n die Richtungscosinus von dessen Normale in bezug auf S bezeichnen. Wir erhalten also das Resultat, daß der Druck p' in bezug auf das mitbewegte System sich in bezug auf ein anderes Bezugssystem durch einen ebenfalls senkrecht auf das Flächenelement wirkenden Druck von gleicher Größe ersetzen läßt. In der von uns benutzten Bezeichnungweise ist also

$$p = p_0\,. \tag{22}$$

Die Gleichungen (16c), (20) und (22) setzen uns in den Stand, den Zustand eines physikalischen Systems statt durch die in bezug auf ein mitbewegtes Bezugssystem definierten Größen E_0, V_0, p_0 durch die Größen E, V, p zu bestimmen, welche in bezug auf dasselbe System definiert sind wie die Bewegungsgröße G und die Geschwindigkeit q des Systems. Falls z. B. der Zustand des betrachteten Systems für einen mitbewegten Beobachter durch zwei Variable (V_0 und E_0) vollkommen bestimmt ist, dessen Zustandsgleichung also als eine Beziehung zwischen p_0, V_0 und E_0 aufgefaßt werden kann, kann man mittels der genannten Gleichungen die Zustandsgleichung auf die Form

$$\varphi(q, p, V, E) = 0$$

bringen.

Formt man die Gleichung (18c) in entsprechender Weise um, so erhält man

$$G = q\left\{\mu + \frac{E + p V}{c^2}\right\}, \tag{18d}$$

welche Gleichung in Verbindung mit den das Prinzip von der Erhaltung der Bewegungsgröße ausdrückenden Gleichungen

$$\frac{d G_x}{dt} = \Sigma K_x \text{ etc.}$$

die Translationsbewegung des Systems als Ganzes vollkommen be-

stimmen, wenn außer den Größen ΣK_x etc. auch E, p und V als Funktionen der Zeit bekannt sind, oder wenn statt der letzten drei Funktionen drei ihnen äquivalente Angaben über die Bedingungen vorliegen, unter denen die Bewegung des Systems vor sich gehen soll.

§ 14. Beispiele.

Das betrachtete System bestehe in elektromagnetischer Strahlung, welche in einen masselosen Hohlkörper eingeschlossen sei, dessen Wandung dem Strahlungsdruck das Gleichgewicht leiste. Wenn keine äußeren Kräfte auf den Hohlkörper wirken, so können wir auf das ganze System (den Hohlkörper inbegriffen) die Gleichungen (16a) und (18a) anwenden. Es ist also:

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

$$G = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} E_0 = q \frac{E}{c^2},$$

wobei E_0 die Energie der Strahlung in bezug auf ein mitbewegtes Bezugssystem bedeutet.

Sind dagegen die Wandungen des Hohlkörpers vollkommen biegsam und dehnbar, so daß dem auf sie von innen ausgeübten Strahlungsdruck durch äußere Kräfte, welche von nicht zu dem betrachteten System gehörigen Körpern ausgehen, das Gleichgewicht geleistet werden muß, so sind die Gleichungen (16c) und (18c) anzuwenden, in welche der bekannte Wert des Strahlungsdruckes

$$p_0 = \frac{1}{3} \frac{E_0}{c^2}$$

einzusetzen ist, so daß man erhält:

$$E = \frac{E_0 \left(1 + \frac{1}{3} \frac{q^2}{c^2}\right)}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

$$G = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \frac{\frac{4}{3} E_0}{c^2}.$$

Wir betrachten ferner den Fall eines elektrisch geladenen masselosen Körpers. Falls äußere Kräfte auf denselben nicht wirken, können

wir wieder die Formeln (16a) und (18a) anwenden. Bezeichnet E_0 die elektrische Energie in bezug auf ein mitbewegtes Bezugssystem, so hat man

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}}$$

$$G = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \frac{\frac{4}{3} E_0}{c^2} .$$

Von diesen Werten entfällt ein Teil auf das elektromagnetische Feld, der Rest auf den masselosen, von seiten seiner Ladung Kräften unterworfenen Körper.[1])

§ 15. Entropie und Temperatur bewegter Systeme.

Wir haben bisher von den Variabeln, welche den Zustand eines physikalischen Systems bestimmen, nur Druck, Volumen, Energie, Geschwindigkeit und Bewegungsgröße benutzt, von den thermischen Größen aber noch nicht gesprochen. Es geschah dies deshalb, weil es für die Bewegung eines Systems gleichgültig ist, welcher Art die ihm zugeführte Energie ist, so daß wir bisher keine Ursache hatten, zwischen Wärme und mechanischer Arbeit zu unterscheiden. Nun aber wollen wir noch die thermischen Größen einführen.

Der Zustand eines bewegten Systems sei durch die Größen q, V, E vollkommen bestimmt. Für ein solches System haben wir offenbar als zugeführte Wärme dQ die gesamte Energiezunahme zu betrachten abzüglich der vom Drucke geleisteten und der auf Vergrößerung der Bewegungsgröße verwendeten Arbeit, so daß man hat

$$dQ = dE + p\,dV - q\,dQ. \tag{23}$$

Nachdem so die zugeführte Wärme für ein bewegtes System definiert ist, kann man durch Betrachtung von umkehrbaren Kreisprozessen die absolute Temperatur T und Entropie η des bewegten Systems in derselben Weise einführen, wie dies in den Lehrbüchern der Thermodynamik geschieht. Für umkehrbare Prozesse gilt auch hier die Gleichung

$$dQ = T d\eta . \tag{24}$$

Wir haben nun die Gleichungen abzuleiten, die zwischen den Größen dQ, η, T und den auf ein mitbewegtes Bezugssystem bezogenen entsprechenden Größen dQ_0, η_0, T_0 bestehen. Bezüglich der Entropie

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 23, 373—379, 1907.

wiederhole ich hier eine von Herrn Planck angegebene Überlegung[1]), indem ich bemerke, daß unter dem „gestrichenen" bezw. „ungestrichenen" Bezugssystem das Bezugssystem S' bezw. S zu verstehen ist.

„Wir denken uns den Körper aus einem Zustand, in welchem er für das ungestrichene Bezugssystem ruht, durch irgendeinen reversiblen, adiabatischen Prozeß in einen zweiten Zustand gebracht, in welchem er für das gestrichene Bezugssystem ruht. Bezeichnet man die Entropie des Körpers für das ungestrichene System im Anfangszustand mit η_1, im Endzustand mit η_2, so ist wegen der Reversibilität und Adiabasie $\eta_1 = \eta_2$. Aber auch für das gestrichene Bezugssystem ist der Vorgang reversibel und adiabatisch, also haben wir ebenso $\eta_1' = \eta_2'$."

„Wäre nun η_1' nicht gleich η_1, sondern etwa $\eta_1' > \eta_1$, so würde das heißen: Die Entropie eines Körpers ist für das Bezugssystem, für welches er in Bewegung begriffen ist, größer als für dasjenige Bezugssystem, für welches er sich in Ruhe befindet. Dann müßte nach diesem Satze auch $\eta_2 > \eta_2'$ sein; denn im zweiten Zustand ruht der Körper für das gestrichene Bezugssystem, während er für das ungestrichene in Bewegung begriffen ist. Diese beiden Ungleichungen widersprechen aber den oben aufgestellten beiden Gleichungen. Ebensowenig kann $\eta_1' > \eta_1$ sein; folglich ist $\eta_1' = \eta_1$, und allgemein $\eta' = \eta$, d. h. die Entropie des Körpers hängt nicht von der Wahl des Bezugssystems ab."

Bei Anwendung der von uns benutzten Bezeichnungsweise haben wir also zu setzen:

$$\eta = \eta_0 \,. \tag{25}$$

Führen wir ferner auf der rechten Seite der Gleichung (23) mittels der Gleichungen (16c), (18c), (20) und (22) die Größen E_0, p_0 und V_0 ein, so erhalten wir

$$d\,Q = \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}\,(d\,E_0 + p_0\,d\,V_0)$$

oder

$$d\,Q = d\,Q_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}} \,. \tag{26}$$

Da ferner gemäß (24) die beiden Gleichungen

$$d\,Q = T\,d\,\eta$$
$$d\,Q_0 = T\,d\,\eta_0$$

gelten, so erhält man endlich mit Rücksicht auf (25) und (26)

1) M. Planck, Zur Dynamik bewegter Systeme. Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1907.

$$\frac{T}{T_0} = \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}. \tag{27}$$

Die Temperatur eines bewegten Systems ist also in bezug auf ein relativ zu ihm bewegtes Bezugssystem stets kleiner als in bezug auf ein relativ zu ihm ruhendes Bezugssystem.

§ 16. Dynamik der Systeme und Prinzip der kleinsten Wirkung.

Herr Planck geht in seiner Abhandlung „Zur Dynamik bewegter Systeme" vom Prinzip der kleinsten Wirkung (und von den Transformationsgleichungen für Druck und Temperatur der Hohlraumstrahlung) aus[1]) und gelangt zu Resultaten, mit welchen die hier entwickelten übereinstimmen. Es erhebt sich daher die Frage, wie die Grundlagen seiner und der vorliegenden Untersuchung zusammenhängen.

Wir sind ausgegangen vom Energieprinzip und vom Prinzip von der Erhaltung der Bewegungsgröße. Nennen wir F_x, F_y, F_z die Komponenten der Resultierenden der auf das System wirkenden Kräfte, so können wir die von uns benutzten Prinzipien für umkehrbare Prozesse und ein System, dessen Zustand durch die Variabeln q, V, T bestimmt ist, so formulieren:

$$dE = F_x dx + F_y dy + F_z dz - p\,dV + T\,dS \tag{28}$$

$$F_x = \frac{dG_x}{dt} \quad \text{etc.} \tag{29}$$

Aus diesen Gleichungen erhält man, wenn man beachtet, daß

$$F_x dx = F_x \dot{x}\,dt = \dot{x}\,dG = d(\dot{x}\,G_x) - G_x\,d\dot{x} \quad \text{etc.}$$

und

$$T\,d\eta = d(T\eta) - \eta\,dT,$$

die Beziehung

$$d(-E + T\eta + q\,G) = G_x\,d\dot{x} + G_y\,d\dot{y} + G_z\,d\dot{z} + p\,dV + \eta\,dT.$$

Da auch die rechte Seite dieser Gleichung ein vollständiges Differential sein muß, so folgt unter Berücksichtigung von (29):

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{x}}\right) = F_x \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{y}}\right) = F_y \qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{z}}\right) = F_z$$

$$\frac{\partial H}{\partial V} = p \qquad \frac{\partial H}{\partial T} = \eta.$$

Dies sind aber die mittels des Prinzips der kleinsten Wirkung ableitbaren Gleichungen, von denen Herr Planck ausgegangen ist.

1) M. Planck, Zur Dynamik bewegter Systeme. Sitzungsber d. kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1907.

V. Relativitätsprinzip und Gravitation.

§ 17. Beschleunigtes Bezugssystem und Gravitationsfeld.

Bisher haben wir das Prinzip der Relativität, d. h. die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Naturgesetze vom Bewegungszustande des Bezugssystems, nur auf beschleunigungsfreie Bezugssysteme angewendet. Ist es denkbar, daß das Prinzip der Relativität auch für Systeme gilt, welche relativ zueinander beschleunigt sind?

Es ist zwar hier nicht der Ort für die eingehende Behandlung dieser Frage. Da sich diese aber jedem aufdrängen muß, der die bisherigen Anwendungen des Relativitätsprinzips verfolgt hat, will ich es nicht unterlassen, zu der Frage hier Stellung zu nehmen.

Wir betrachten zwei Bewegungssysteme Σ_1 und Σ_2. Σ_1 sei in Richtung seiner X-Achse beschleunigt, und es sei γ die (zeitlich konstante) Größe dieser Beschleunigung. Σ_2 sei ruhend; es befinde sich aber in einem homogenen Gravitationsfelde, das allen Gegenständen die Beschleunigung $-\gamma$ in Richtung der X-Achse erteilt.

Soweit wir wissen, unterscheiden sich die physikalischen Gesetze in bezug auf Σ_1 nicht von denjenigen in bezug auf Σ_2; es liegt dies daran, daß alle Körper im Gravitationsfelde gleich beschleunigt werden. Wir haben daher bei dem gegenwärtigen Stande unserer Erfahrung keinen Anlaß zu der Annahme, daß sich die Systeme Σ_1 und Σ_2 in irgendeiner Beziehung voneinander unterscheiden, und wollen daher im folgenden die völlige physikalische Gleichwertigkeit von Gravitationsfeld und entsprechender Beschleunigung des Bezugssystems annehmen.

Diese Annahme erweitert das Prinzip der Relativität auf den Fall der gleichförmig beschleunigten Translationsbewegung des Bezugssystems. Der heuristische Wert der Annahme liegt darin, daß sie ein homogenes Gravitationsfeld durch ein gleichförmig beschleunigtes Bezugssystem zu ersetzen gestattet, welch letzterer Fall bis zu einem gewissen Grade der theoretischen Behandlung zugänglich ist.

§ 18. Raum und Zeit in einem gleichförmig beschleunigten Bezugssystem.

Wir betrachten zunächst einen Körper, dessen einzelne materielle Punkte zu einer bestimmten Zeit t des beschleunigungsfreien Bezugssystems S, relativ zu S keine Geschwindigkeit, jedoch eine gewisse Beschleunigung besitzen. Was für einen Einfluß hat diese Beschleunigung γ auf die Gestalt des Körpers in bezug auf S?

Falls ein derartiger Einfluß vorhanden ist, wird er in einer Dila-

tation nach konstantem Verhältnis in der Beschleunigungsrichtung sowie eventuell in den beiden dazu senkrechten Richtungen bestehen; denn ein Einfluß anderer Art ist aus Symmetriegründen ausgeschlossen. Jene von der Beschleunigung herrührenden Dilatationen müssen (falls solche überhaupt existieren) gerade Funktionen von γ sein; sie können also vernachlässigt werden, wenn man sich auf den Fall beschränkt, daß γ so klein ist, daß Glieder zweiten und höheren Grades in γ vernachlässigt werden dürfen. Da wir uns im folgenden auf diesen Fall beschränken wollen, haben wir also einen Einfluß der Beschleunigung auf die Gestalt eines Körpers nicht anzunehmen.

Wir betrachten nun ein relativ zu dem beschleunigungsfreien Bezugssystem S in Richtung von dessen X-Achse gleichförmig beschleunigtes Bezugssystem Σ. Uhren besw. Maßstab von Σ seien, ruhend untersucht, gleich den Uhren bezw. dem Maßstab von S. Der Koordinatenanfang von Σ bewege sich auf der X-Achse von S, und die Achsen von Σ seien denen von S dauernd parallel. Es existiert in jedem Augenblick ein unbeschleunigtes Bezugssystem S', dessen Koordinatenachsen in dem betreffenden Augenblick (zu einer bestimmten Zeit t' von S' mit den Koordinatenachsen von Σ zusammen fallen. Besitzt ein Punktereignis, welches zu dieser Zeit t' stattfindet, in bezug auf Σ die Koordinaten ξ, η, ζ, so ist

$$\left.\begin{aligned} x' &= \xi \\ y' &= \eta \\ z' &= \zeta \end{aligned}\right\},$$

weil ein Einfluß der Beschleunigung auf die Gestalt der zur Messung von ξ, η, ζ benutzten Meßkörper nach dem Obigen nicht anzunehmen ist. Wir wollen uns ferner vorstellen, daß die Uhren von Σ zu dieser Zeit t' von S' so gerichtet werden, daß ihre Angabe in diesem Augenblick gleich t' ist. Wie steht es mit dem Gang der Uhren in dem nächsten Zeitteilchen τ?

Zunächst haben wir zu berücksichtigen, daß ein spezifischer Einfluß der **Beschleunigung** auf den Gang der Uhren von Σ nicht in Betracht fällt, da dieser von der Ordnung γ^2 sein müßte. Da ferner der Einfluß der während τ erlangten Geschwindigkeit auf den Gang der Uhren zu vernachlässigen ist, und ebenso die während der Zeit τ von den Uhren relativ zu denen von S' zurückgelegten Wege von der Ordnung τ^2, also zu vernachlässigen sind, so sind für das Zeitelement τ die Angaben der Uhren von Σ durch die Angaben der Uhren von S' vollkommen nutzbar.

Aus dem Vorangehenden folgt, daß sich das Licht im Vakuum

relativ zu Σ im Zeitelement τ mit der universellen Geschwindigkeit c fortpflanzt, falls wir die Gleichzeitigkeit in dem relativ zu Σ momentan ruhenden System S' definieren, und zur Zeit- bzw. Längenmessung Uhren bzw. Maßstäbe verwenden, welche jenen gleich sind, die in unbeschleunigten Systemen zur Ausmessung von Zeit und Raum benutzt werden. Das Prinzip von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit läßt sich also auch hier zur Definition der Gleichzeitigkeit verwenden, falls man sich auf sehr kleine Lichtwege beschränkt.

Wir denken uns nun die Uhren von Σ in der angegebenen Weise zu derjenigen Zeit $t = 0$ von S gerichtet, in welcher Σ relativ zu S momentan ruht. Der Inbegriff der Angaben der so gerichteten Uhren von Σ werde die „Ortszeit" σ des Systems Σ genannt. Die physikalische Bedeutung der Ortszeit σ ist, wie man unmittelbar erkennt, die folgende. Bedient man sich zur zeitlichen Wertung der in den einzelnen Raumelementen von Σ stattfindenden Vorgänge jener Ortszeit σ, so können die Gesetze, denen jene Vorgänge gehorchen, nicht von der Lage des betreffenden Raumelementes, d. h. von dessen Koordinaten, abhängen, falls man sich in den verschiedenen Raumelementen nicht nur gleichen Uhren, sondern auch sonst gleicher Meßmittel bedient.

Dagegen dürfen wir nicht die Lokalzeit σ als die „Zeit" von Σ schlechthin bezeichnen, und zwar deshalb, weil zwei in verschiedenen Punkten von Σ stattfindende Punktereignisse nicht dann im Sinne unserer obigen Definition gleichzeitig sind, wenn ihre Lokalzeiten σ einander gleich sind. Da nämlich irgend zwei Uhren von Σ zur Zeit $t = 0$ in bezug auf S synchron sind und den nämlichen Bewegungen unterworfen werden, so bleiben sie dauernd in bezug auf S synchron. Aus diesem Grunde laufen sie aber gemäß § 4 in bezug auf ein momentan relativ zu Σ ruhendes, in bezug auf S bewegtes Bezugssystem S' nicht synchron, also gemäß unserer Definition auch nicht in bezug auf Σ.

Wir definieren nun die „Zeit" τ des Systems Σ als den Inbegriff derjenigen Angaben der im Koordinatenanfangspunkt von Σ befindlichen Uhr, welche mit den zeitlich zu wertenden Ereignissen im Sinne der obigen Definition gleichzeitig sind.[1])

Wir wollen jetzt die Beziehung aufsuchen, welche zwischen der Zeit τ und der Ortszeit σ eines Punktereignisses besteht. Aus der ersten der Gleichungen (1) folgt, daß zwei Ereignisse in bezug auf S', also auch in bezug auf Σ gleichzeitig sind, wenn

1) Das Zeichen „τ" ist also hier in einem anderen Sinne verwendet als oben.

$$t_1 - \frac{v}{c^2} x_1 = t_2 - \frac{v}{c^2} x_2 ,$$

wobei die Indizes die Zugehörigkeit zu dem einen bzw. andern Punktereignis andeuten soll. Wir beschränken uns nun zunächst auf die Betrachtung so kurzer Zeiten[1]), daß alle Glieder, welche die zweite oder eine höhere Potenz von τ oder v enthalten, weggelassen werden dürfen; dann haben wir mit Rücksicht auf (1) und (29) zu setzen:

$$x_2 - x_1 = x_2' - x_1' = \xi_2 - \xi_1$$
$$t_1 = \sigma_1 \qquad t_2 = \sigma_2$$
$$v = \gamma t = \gamma \tau ,$$

so daß wir aus obiger Gleichung erhalten:

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \frac{\gamma \tau}{c^2} (\xi_2 - \xi_1) .$$

Verlegen wir das erste Punktereignis in den Koordinatenanfang, so daß $\sigma_1 = \tau$ und $\xi_1 = 0$, so erhalten wir unter Weglassung des Index für das zweite Punktereignis

$$\sigma = \tau \left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2} \right) . \tag{30}$$

Diese Gleichung gilt zunächst, wenn τ und ξ unterhalb gewisser Grenzen liegen. Sie gilt offenbar für beliebig große τ, falls die Beschleunigung γ mit Bezug auf Σ konstant ist, weil die Beziehung zwischen σ und τ dann linear sein muß. Für beliebig große ξ gilt Gleichung (30) nicht. Daraus, daß die Wahl des Koordinatenanfangspunktes auf die Relation nicht von Einfluß sein darf, schließt man nämlich, daß die Gleichung (30) genau genommen durch die Gleichung

$$\sigma = \tau e^{\frac{\gamma \xi}{c^2}}$$

ersetzt werden müßte. Wir wollen jedoch an der Formel (30) festhalten.

Gleichung (30) ist nach § 17 auch auf ein Koordinatensytem anzuwenden, in dem ein homogenes Schwerfeld wirkt. In diesem Falle haben wir $\Phi = \gamma \xi$ zu setzen, wobei Φ das Potential der Schwerkraft bedeutet, so daß wir erhalten

$$\sigma = \tau \left(1 + \frac{\Phi}{c^2} \right) \tag{30a}$$

Wir haben zweierlei Zeiten für Σ definiert. Welcher von beiden Definitionen haben wir uns für die verschiedenen Fälle zu bedienen? Nehmen wir an, es existiere an zwei Orten verschiedenen Gravitations-

1) Hierdurch wird gemäß (1) auch eine gewisse Beschränkung in bezug auf die Werte von $\xi = x'$ angenommen.

potentials (γ §) je ein physikalisches System, und wir wollen ihre physikalischen Größen vergleichen. Zu diesem Zwecke werden wir wohl am natürlichsten folgendermaßen vorgehen: Wir begeben uns mit unseren Meßmitteln zuerst zu dem ersten physikalischen System und führen dort unsere Messungen aus; hierauf begeben wir uns samt unsern Meßmitteln nach dem zweiten System, um hier die gleichen Messungen auszuführen. Ergeben die Messungen da und dort die gleichen Resultate, so werden wir die beiden physikalischen Systeme als „gleich" bezeichnen. Unter den genannten Meßmitteln befindet sich eine Uhr, mit welcher wir Lokalzeiten σ messen. Daraus folgt, daß wir uns zum Definieren der physikalischen Größen an einem Orte des Schwerfeldes naturgemäß der Zeit σ bedienen.

Handelt es sich aber um ein Phänomen, bei welchem an Orten verschiedenen Gravitationspotentials befindliche Gegenstände gleichzeitig berücksichtigt werden müssen, so haben wir uns bei den Gliedern, in welchen die Zeit explizite (d. h. nicht nur bei der Definition physikalischer Größen) vorkommt, der Zeit τ zu bedienen, da sonst die Gleichzeitigkeit der Ereignisse nicht durch die Gleichheit der Zeitwerte beider Ereignisse ausgedrückt würde. Da bei der Definition der Zeit τ nicht ein willkürlich gewählter Zeitpunkt, wohl aber eine an einem willkürlich gewählten Orte befindliche Uhr benutzt ist, so können bei Benutzung der Zeit τ die Naturgesetze nicht mit der Zeit, wohl aber mit dem Orte variieren.

§ 19. Einfluß des Gravitationsfeldes auf Uhren.

Befindet sich in einem Punkte P vom Gravitationspotential Φ eine Uhr, welche die Ortszeit angibt, so sind gemäß (30a) ihre Angaben $\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$ mal größer als die Zeit τ, d. h. sie läuft $\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$ mal schneller als eine gleich beschaffene, im Koordinatenanfangspunkt befindliche Uhr. Ein irgendwo im Raume befindlicher Beobachter nehme die Angaben dieser beiden Uhren irgendwie, z. B. auf optischem Wege, wahr. Da die Zeit $\Delta\tau$, welche zwischen dem Zeitpunkt einer Angabe einer der Uhren und der Wahrnehmung dieser Angabe durch den Beobachter verstreicht, von τ unabhängig ist, so läuft die Uhr in P für einen irgendwo im Raume befindlichen Beobachter $\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$ mal schneller als die Uhr im Koordinatenanfangspunkt. In diesem Sinne können wir sagen, daß der in der Uhr sich abspielende Vorgang — und allgemeiner jeder physikalische Prozeß — desto schneller abläuft,

je größer das Gravitationspotential des Ortes ist, an dem er sich abspielt.

Es gibt nun „Uhren", welche an Orten verschiedenen Gravitationspotentials vorhanden sind und deren Ganggeschwindigkeit sehr genau kontrolliert werden kann; es sind dies die Erzeuger der Spektrallinien. Aus dem Obigen schließt man[1]), daß von der Sonnenoberfläche kommendes Licht, welches von einem solchen Erzeuger herrührt, eine um etwa zwei Millionstel größere Wellenlänge besitzt, als das von gleichen Stoffen auf der Erde erzeugte Licht.

§ 20. Einfluß der Schwere auf die elektromagnetischen Vorgänge.

Beziehen wir einen elektromagnetischen Vorgang in einem Zeitpunkt auf ein beschleunigungsfreies Bezugssystem S', das momentan relativ zu dem wie oben beschleunigten Bezugssystem Σ ruht, so gelten gemäß (5) und (6) die Gleichungen

$$\frac{1}{c}\left(\varrho' u_x' + \frac{\partial X'}{\partial t'}\right) = \frac{\partial N'}{\partial y'} - \frac{\partial M'}{\partial z'} \quad \text{etc.}$$

und

$$\frac{1}{c}\frac{\partial L'}{\partial t'} = \frac{\partial Y'}{\partial z'} - \frac{\partial Z'}{\partial y'} \quad \text{etc.}$$

Nach dem Obigen können wir die auf S' bezogenen Größen ϱ', u', X', L', x' etc. den entsprechenden auf Σ bezogenen Größen ϱ, u, X, L, ξ etc. ohne weiteres gleichsetzen, falls wir uns auf eine unendlich kurze Zeit beschränken[2]), welche der Zeit der relativen Ruhe von S' und Σ unendlich nahe liegt. Ferner haben wir t' durch die Lokalzeit σ zu ersetzen. Dagegen dürfen wir nicht einfach

$$\frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial \sigma}$$

setzen, und zwar deshalb, weil ein in bezug auf Σ ruhender Punkt, auf den sich die auf Σ transformierten Gleichungen beziehen sollen, relativ zu S' während des Zeitteilchens $dt' = d\sigma$ seine Geschwindigkeit ändert, welcher Änderung gemäß den Gleichungen (7a) und (7b) eine zeitliche Änderung der auf Σ bezogenen Feldkomponenten entspricht. Wir haben daher zu setzen:

---

1) Indem man voraussetzt, daß Gleichung (30a) auch für ein nichthomogenes Gravitationsfeld gelte.

2) Diese Beschränkung beeinträchtigt den Gültigkeitsbereich unserer Resultate nicht, da die abzuleitenden Gesetze der Natur der Sache nach von der Zeit nicht abhängen können.

$$\frac{\partial X'}{\partial t'} = \frac{\partial X}{\partial \sigma} \qquad \frac{\partial L'}{\partial t'} = \frac{\partial L}{\partial \sigma}$$

$$\frac{\partial Y'}{\partial t'} = \frac{\partial Y}{\partial \sigma} + \frac{\gamma}{c} N \qquad \frac{\partial M'}{\partial t'} = \frac{\partial M}{\partial \sigma} - \frac{\gamma}{c} Z$$

$$\frac{\partial Z'}{\partial t'} = \frac{\partial Z}{\partial \sigma} - \frac{\gamma}{c} M \qquad \frac{\partial N'}{\partial t'} = \frac{\partial N}{\partial \sigma} + \frac{\gamma}{c} Y.$$

Die auf Σ bezogenen elektromagnetischen Gleichungen lauten also zunächst

$$\frac{1}{c}\left(\varrho u_\xi + \frac{\partial X}{\partial \sigma}\right) = \frac{\partial N}{\partial \eta} - \frac{\partial M}{\partial \zeta}$$

$$\frac{1}{c}\left(\varrho u_\eta + \frac{\partial Y}{\partial \sigma} + \frac{\gamma}{c} N\right) = \frac{\partial L}{\partial \zeta} - \frac{\partial N}{\partial \xi}$$

$$\frac{1}{c}\left(\varrho u_\zeta + \frac{\partial Z}{\partial \sigma} - \frac{\gamma}{c} M\right) = \frac{\partial M}{\partial \xi} - \frac{\partial L}{\partial \eta}$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L}{\partial \sigma} = \frac{\partial Y}{\partial \zeta} - \frac{\partial Z}{\partial \eta}$$

$$\frac{1}{c}\left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} - \frac{\gamma}{c} Z\right) = \frac{\partial Z}{\partial \xi} - \frac{\partial X}{\partial \zeta}$$

$$\frac{1}{c}\left(\frac{\partial N}{\partial \sigma} + \frac{\gamma}{c} Y\right) = \frac{\partial X}{\partial \eta} - \frac{\partial Y}{\partial \xi}$$

Diese Gleichungen multiplizieren wir mit $\left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2}\right)$ und setzen zur Abkürzung

$$X^* = X\left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2}\right), \quad Y^* = Y\left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2}\right) \text{ etc.}$$

$$\varrho^* = \varrho\left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2}\right)$$

Wir erhalten dann, indem wir Glieder zweiten Grades in γ vernachlässigen, die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\left(\varrho^* u_\xi + \frac{\partial X^*}{\partial \sigma}\right) &= \frac{\partial N^*}{\partial \eta} - \frac{\partial M^*}{\partial \zeta} \\ \frac{1}{c}\left(\varrho^* u_\eta + \frac{\partial Y^*}{\partial \sigma}\right) &= \frac{\partial L^*}{\partial \zeta} - \frac{\partial N^*}{\partial \xi} \\ \frac{1}{c}\left(\varrho^* u_\zeta + \frac{\partial Z^*}{\partial \sigma}\right) &= \frac{\partial M^*}{\partial \xi} - \frac{\partial L^*}{\partial \eta} \end{aligned}\right\} \tag{31a}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial L^*}{\partial \sigma} &= \frac{\partial Y^*}{\partial \zeta} - \frac{\partial Z^*}{\partial \eta} \\ \frac{1}{c} \frac{\partial M^*}{\partial \sigma} &= \frac{\partial Z^*}{\partial \xi} - \frac{\partial X^*}{\partial \zeta} \\ \frac{1}{c} \frac{\partial N^*}{\partial \sigma} &= \frac{\partial X^*}{\partial \eta} - \frac{\partial Y^*}{\partial \xi} \end{aligned}\right\} \tag{32a}$$

Aus diesen Gleichungen ersieht man zunächst, wie das Gravitationsfeld die statischen und stationären Erscheinungen beeinflußt. Die geltenden Gesetzmäßigkeiten sind dieselben wie im gravitationsfreien Felde; nur sind die Feldkomponenten X etc. durch $X\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)$ etc. und ϱ durch $\varrho\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)$ ersetzt.

Um ferner den Verlauf nichtstationärer Zustände zu übersehen, bedienen wir uns der Zeit τ sowohl bei den nach der Zeit differenzierten Gliedern als auch für die Definition der Geschwindigkeit der Elektrizität, d. h. wir setzen gemäß (30)

$$\frac{\partial}{\partial \tau}=\left(1+\frac{\gamma\xi}{e^2}\right)\frac{\partial}{\partial \tau}$$

und

$$w_\xi=\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right).$$

Wir erhalten so

$$\frac{1}{c\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)}\left(\varrho^* w_\xi+\frac{\partial X^*}{\partial \tau}\right)=\frac{\partial N^*}{\partial \eta}-\frac{\partial M^*}{\partial \zeta} \text{ etc.} \tag{31 b}$$

und

$$\frac{1}{c\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)}\frac{\partial L^*}{\partial \tau}=\frac{\partial Y^*}{\partial \zeta}=\frac{\partial Z^*}{\partial \eta} \text{ etc.} \tag{32 b}$$

Auch diese Gleichungen sind von derselben Form wie die entsprechenden des beschleunigungs- bzw. gravitationsfreien Raumes; hier tritt aber an die Stelle von c der Wert

$$c\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)=c\left(1+\frac{\Phi}{c^2}\right).$$

Es folgt hieraus, daß die Lichtstrahlen, welche nicht in der ξ-Achse verlaufen, durch das Gravitationsfeld gekrümmt werden; die Richtungsänderung beträgt, wie leicht zu ersehen, pro Zentimeter Lichtweg $\frac{\gamma}{c^2}\sin\varphi$, wobei φ den Winkel zwischen der Richtung der Schwerkraft und der des Lichtstrahles bedeutet.

Mittels dieser Gleichungen und den aus der Optik ruhender Körper bekannten Gleichungen zwischen Feldstärke und elektrischer Strömung an einem Orte läßt sich der Einfluß des Gravitationsfeldes auf die optischen Erscheinungen bei ruhenden Körpern ermitteln. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß jene Gleichungen aus der Optik ruhender Körper für die Lokalzeit σ gelten. Leider ist der Einfluß des irdischen Schwerefeldes nach unserer Theorie ein so geringer (wegen der Klein-

heit von $\frac{\gamma x}{c^2}\Big)$, daß eine Aussicht auf Vergleichung der Resultate der Theorie mit der Erfahrung nicht besteht.

Multiplizieren wir die Gleichungen (31a) und (32a) der Reihe nach mit $\frac{X^*}{4\pi}\;\cdots\cdots\;\frac{N^*}{4\pi}$ und integrieren über den unendlichen Raum, so erhalten wir bei Benutzung unserer früheren Bezeichnungsweise:

$$\int\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)^2\frac{\varrho}{4\pi}(u\;X+u_\eta\,Y+u\;Z)\,d\omega$$
$$+\int\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)^2\cdot\frac{1}{8\pi}\frac{\partial}{\partial\sigma}(X^2+Y^2\ldots\ldots+N^2)\,d\omega=0.$$

$\frac{\varrho}{4\pi}(u\;X+u_\eta\,Y+u\;Z)$ ist die der Materie pro Volumeneinheit und Einheit der Lokalzeit σ zugeführte Energie η_σ, falls diese Energie mittels an der betreffenden Stelle befindlicher Meßmittel gemessen wird. Folglich ist gemäß (30) $\eta_\tau=\eta^\sigma\left(1-\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)$ die der Materie pro Volumeneinheit und Einheit der Zeit τ zugeführte (ebenso gemessene) Energie. $\frac{1}{8\pi}(X^2+Y^2\ldots\ldots+N^2)$ ist die elektromagnetische Energie ε pro Volumeneinheit — ebenso gemessen. Berücksichtigen wir ferner, daß gemäß (30) $\frac{\partial}{\partial\sigma}=\left(1-\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)\frac{\partial}{\partial\tau}$ zu setzen ist, so erhalten wir

$$\int\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)\eta_\tau\,d\omega+\frac{d}{d\tau}\left\{\int\left(1+\frac{\gamma\xi}{c^2}\right)\varepsilon\,d\omega\right\}=0.$$

Diese Gleichung drückt das Prinzip von der Erhaltung der Energie aus und enthält ein sehr bemerkenswertes Resultat. Eine Energie bzw. eine Energiezufuhr, welche — an Ort und Stelle gemessen — den Wert $E=\varepsilon\,d\omega$ bezw. $E=\eta\;d\omega\,d\tau$ hat, liefert zum Energieintegral außer dem ihrer Größe entsprechenden Wert E noch einen ihrer Lage entsprechenden Wert $\frac{E}{c^2}\gamma\xi=\frac{E}{c^2}\Phi$. Jeglicher Energie E kommt also im Gravitationsfelde eine Energie der Lage zu, die ebenso groß ist, wie die Energie der Lage einer „ponderabeln" Masse von der Größe $\frac{E}{c^2}$.

Der im § 11 abgeleitete Satz, daß einer Energiemenge E eine Masse von der Größe $\frac{E}{c^2}$ zukomme, gilt also, falls die im § 17 eingeführte Voraussetzung zutrifft, nicht nur für die träge, sondern auch für die gravitierende Masse.

(Eingegangen 4. Dezember 1907.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

W. H. Bragg and **W. T. Cooke,** The ionization curve of methane. Phil. Mag. **14**, 425—427, 1907.

M. de Broglie, Sur l'ionisation par barbotage. C. R. **145**, 172—163, 1907.

L. Bloch, Sur l'ionisation de l'air par barbotage. C. R. **145**, 54—55, 317, 1907.

W. W. Strong, Ionization in closed vessels. Science **26**, 52—53, 1907.

G. Costanzo und **C. Negro,** Über die durch die Blätter der Pflanzen hervorgerufene Ionisation. Phys. Zeitschr. **8**, 491—494, 1907.

A. S. Eve, Ionization by spraying. Phil. Mag. **14**, 382—395, 1907.

W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung. Ann. d. Phys. **23**, 459—516, 1907.

R. A. Millikan and **G. Winchester,** The influence of temperature upon photoelectric sensitiveness of the metals. Phil. Mag. **14**, 188—210, 1907.

G. Winchester, The effect of temperature upon the discharge of electricity from metals illuminated by ultraviolet light. Phys. Rev. **25**, 103—114, 1907.

A. Occhialini, Sulla dispersione elettrica dai metalli riscaldati. Linc. Rend. **16**, 119—126, 1907.

W. F. Holman, Fatigue and recovery of the photo-electric current. Phys. Rev. **25**, 81—87, 1907.

J. G. Davidson, Einige Wirkungen des ultravioletten Lichtes. Phys. Zeitschr. **8**, 658—659, 1907.

G. Melander, On the production of statical electricity by the action of heat and light. Phil. Mag. **14**, 450—455, 1907.

H. Dember, Versuche über das luftelektrische Verhalten von Metallen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Ann. d. Phys. **23**, 957—962, 1907.

J. O. Griffith, The relation between the intensity of the ultraviolet light falling on a negatively charged zinc plate and the quantity of electricity which is set free from the surface. Phil. Mag. **14**, 297—306, 1907.

A. Pochettino, Sull'effetto fotoelettrico di alcune sostanze usate negli attinometri elettrochimici. Linc. Rend. **16**, 58—66, 1907.

E. Ladenburg, Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen in ihrem Zusammenhange mit der Wellenlänge des auslösenden Lichtes. Phys. Zeitschr. **8**, 590—594, 1907.

G. H. Martyn, The discharge of electricity from hot bodies. Phil. Mag. **14**, 306—312, 1907.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

K. W. F. Kohlrausch, Zur Erklärung der Unipolarität bei atmosphärischen Zerstreuungsmessungen. Phys. Zeitschr. **8**, 656—658, 1907.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

P. Pringsheim, Versuche über das Minimumpotential von Spitzenentladungen und über den Einfluß erhöhter Temperaturen auf dasselbe. Ann. d. Phys. **24**, 145—163, 1907.

H. A. Wilson and **G. H. Martyn,** On the velocity of rotation of the electric discharge in gases at low pressures in a radial magnetic field. Proc. Roy. Soc. **79**, 417—427, 1907.

R. v. Hirsch, Versuche über den Zusammenhang zwischen Druck und Spannung bei der Erzeugung von Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 461—463, 1907.

A. Righi, Sulla deviazione dei ioni generanti le scintille dovuta ad un campo elettrico trasversale. Mem. di Bologna **4**, 253—264, 1907.

H. Wagner, Sur la loi de Paschen. Journ. de Phys. **6**, 615—619, 1907.

E. Bouty, Sur la cohésion diélectrique de l'hélium. C. R. **145**, 225—226, 1907.

M. Toepler, Die Vergrößerung der Schlagweite elektrischer Funken. Zur Notiz von Herrn v. Wesendonk: Über einige Beobachtungen Herrn Palmers. Phys. Zeitschr. **8**, 486—487, 1907.

M. Toepler, Über gleitende Entladung. Phys. Zeitschr. **8**, 743—748, 1907; Verh. d. Phys. Ges. **9**, 422—433, 1907.

M. Toepler, Gleitfunken auf sehr dünnen (Glimmer-) Platten. Ann. d. Phys. **28**, 867—874, 1907.

L. Amaduzzi, Potentiali esplosivi in presenza di diagrammi. Linc. Rend. **16**, 393—400, 1907.

H. Barkhausen, Funkenwiderstand. Phys. Zeitschr. **8**, 624—630, 1907.

O. M. Corbino, La quantità elettricità cui dà passaggio la scintilla d'induzione e la sua cosiddetta resistenza. Linc. Rend. **16**, 51—58, 1907.

A. Battelli e **L. Magri,** Comportamento dei vapori metallici nella scintilla elettrica. Linc. rend. **16**, 12—15, 1907.

S. Maresca, La quantità di elettricità cui dà passaggio la scintilla d'induzione a basse pressioni. Linc. Rend. **16**, 113—119, 1907.

R. Wagner, Die Schallenergie des elektrischen Funkens. Wien. Ber. **116**, 1049—1054, 1907.

C. D. Child, The determination of potential by carbon pencils. Phys. Rev. **24**, 498—507, 1907.

J. Polak, Der Quecksilberlichtbogen und seine technische Verwendung. Elektrot. Zeitschr. **28**, 599—603, 651—656, 733—738, 1907.

K. Norden, Beleuchtungsberechnungen für Quecksilberdampflampen. I. Elektrot. Zeitschr. **28**, 757—758, 1907.

J. E. Lilienfeld, Eine Tiefdruck-Quecksilberlampe für Starkstrom. Phys. Zeitschr. **8**, 776—778, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 515—517, 1907.

W. L. Upson, Observations of the electric arc. Phil. Mag. **14**, 126—144, 1907.

H. Th. Simon, Über den Lichtbogen bei kleinen Stromstärken. Nach Versuchen von H. W. Malcolm. Phys. Zeitschr. **8**, 471—481, 1907.

C. E. Guye et **L. Zébrikoff,** Sur la différence de potentiel de l'arc à courant continu entre électrodes métalliques. C. R. **145**, 169—170, 1907.

G. Brion, Der Hochspannungslichtbogen und seine Bedeutung in der elektrochemischen Industrie. Phys. Zeitschr. **8**, 792—799, 1907.

L. Puccianti, Elektrische und optische Untersuchungen über den Wechselstromlichtbogen. Phys. Zeitschr. **8**, 463—471, 1907.

D. Roshanski, Wechselstromlichtbogen und Funkenentladung. Journ. d. russ.-phys. chem. Ges. **39**, 161—177, 1907.

J. T. Morris, Note on an oscillographic study of low-frequency oscillating arcs. Electrician **59**, 707—710, 1907.

4. Elektrische Strahlen.

W. H. Bragg, On the properties and natures of various electric radiations. Phil. Mag. **14**, 429—449, 1907.

A. H. Bucherer, Notiz über eine neue experimentelle Anordnung zu Messungen an Becquerelstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 430, 1907.

A. Righi, Sulla deviazione elettrostatica dei raggi catodici nel tubo di Braun. Mem. di Bol. **4**, 95—103, 1907.

M. Planck, Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmannschen Ablenkungsmessungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 301—305, 1907.

H. W. Schmidt, Über die Reflexion und Absorption von β-Strahlen. Ann. d. Phys. **23**, 671—697, 1907.

H. W. Schmidt, Über den Durchgang der β-Strahlen des Aktiniums durch Materie. Phys. Zeitschr. **8**, 737—743, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 410—421, 1907.

P. D. Innes, On the velocity of the cathode particles emitted by various metals under the influence of Röntgen rays, and its bearing on the theory of atomic disintegration. Proc. Roy. Soc. **79**, 442—462, 1907.

E. Ladenburg, Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen in ihrem Zusammenhange mit der Wellenlänge des auslösenden Lichtes. Phys. Zeitschr. **8**, 590—594, 1907.

A. St. Mackenzie, Secondary radiation from a plate exposed to rays from radium. Phil. Mag. **14**, 176—187, 1907.

M. Moulin, Émission secondaire cathodique des métaux sous l'influence des rayons α. C. R. **144**, 1416—1417, 1907.

C. D. Cooksey, On the corpuscular rays produced in different metals by Röntgen rays. Sill. Journ. **24**, 285—304, 1907.

W. Wien, Rays of positive electricity. Phil. Mag. **14**, 212—213, 1907.

J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Phil. Mag. **14**, 295—297, 359 bis 364, 1907.

J. Stark, Bemerkung zu Herrn Paschens Mitteilung über den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **23**, 798—804, 1907.

F. Paschen, Erwiderung auf Bemerkungen des Herrn Stark zu meinen Arbeiten über den Doppler-Effekt. Ann. d. Phys. **28**, 997—1000, 1907.
E. Dorn, Über Kanalstrahlen in Wasserstoff, Helium und Argon. Phys. Zeitschr. **8**, 589—590, 1907.
K. Siegl, Untersuchung der Kanalstrahlen von Sauerstoff. Wien. Ber. **116**, 129—134, 1907.
E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 724 bis 726, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 374—379, 1907.
E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Die Strahlen der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8**, 726—729, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 380—385, 1907.
A. A. C. Swinton, The mechanical effects of canal rays. Proc. Roy. Soc. **79**, 391—395, 1907.
E. Meyer, Die Absorption der α-Strahlen in Metallen. Phys. Zeitschr. **8**, 425—430, 1907.
L. Meitner, Über die Zerstreuung der α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 489 bis 491, 1907.
M. Levin, Die Strahlung des Uran-X. Phys. Zeitschr. **8**, 585—589, 1907.

5. Die Ionen in Metallen.

J. Königsberger, Über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und die Elektronentheorie derselben. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 386—392, 1907.
J. Larmor, On the range of freedom of electrons in metals. Phil. Mag. **14**, 312—316, 1907.
W. Guertler, Über den elektrischen Leistungswiderstand metallischer Mischkristalle. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 441—446, 1907.
R. S. Willows, Electrical resistance of alloys. Proc. Phys. Soc. London **20**, 427—434, 1907.
J. Radakovits, Über eine Beziehung zwischen Wärmeleitung und Thomson-Effekt. Phys. Zeitschr. **8**, 505, 1907.
G. Szivessy, Über die Widerstandsänderung von Metalldrähten durch Sauerstoffokklusion. Ann, d. Phys. **28**, 963—974, 1907.
G. Niccolai, Sulla resistenza elettrica di leghe molto resistente a temperature molto alte e molto basse. Linc. Rend. **16**, 185—191, 1907.
H. C. Barker, The thermoelectromotive forces of potassium and sodium with platinum and mercury. Sill. Journ. **24**, 159—166, 1907.
H. Pécheux, Sur la thermoélectricité du nickel (influence des métaux étrangers). C. R. **145**, 591—593, 1907.
K. Rziha, Änderung des Peltier-Effektes *Ni—Cu* zwischen 20° und 200° C. Wien. Ber. **116**, 715—722, 1907.
P. Cermak, Der Peltier-Effekt Nickel-Kupfer zwischen 20° und 450° C. Wien. Ber. **116**, 1171—1173, 1907.
F. C. Blake, Der Einfluß der Temperatur und Quermagnetisierung auf den Widerstand des Wismuts und Nickels. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 294—300, 1907.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

F. Kohlrausch, Über Leitvermögen verdünnter Säuren. Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 645—646, 1907.

J. Brown, The convection explanation of electrolysis. Nat. **76**, 617, 1907.

M. Prud'homme, Beziehungen zwischen der molekularen Leitfähigkeit von Elektrolyten und der Verdünnung. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 471 bis 474, 1907.

M. Prud'homme, Relations entre la conductibilité moléculaire des électrolytes et la dilution. Journ. chim. phys. **5**, 386—397, 1907.

W. Sutherland, Ionization in solutions and two new types of viscosity. Phil. Mag. **14**, 1—35, 1907.

P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. IX. Elektrostriktion. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 87—100, 1907.

Ph. Blakman, Electrical ionic conductivities. Phil. Mag. **14**, 215—216, 1907

A. Dumanski, Über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in wäßrigen Lösungen von Gelatine. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 553—562, 1907.

P. Bogdan, Leitvermögen von Chlorwasserstoff- und von Salpetersäure in wäßrigen Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 596—598, 1907.

J. R. Milne, A preliminary note on the optical rotations (throughout the spectrum), the electrical conductivities and the densities of mixtures of sodium-potassium-tartarate and ammonium-molybdate in aqueous solutions. Proc. Roy. Roc. Edinburgh **27**, 271—280, 1907.

E. Briner, Études physico-chimiques sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Journ. chim. phys. **5**, 398—409, 1907.

R. Lorenz, Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. Chem. Ber. **40**, 3308—3311, 1907.

K. Arndt, Über geschmolzene Salze. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 509 bis 511, 1907.

K. Arndt, Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. Chem. Ber. **40**, 3612—3614, 1907.

G. Rudorf, Die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 24—28, 1907.

G. Berndt, Über den Einfluß des Magnetfeldes auf den Widerstand von Elektrolyten. Ann. d. Phys. **23**, 932—950, 1907.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

E. Cohen, F. D. Chattaway u. **W. Tombrock,** Zur Thermodynamik der Normalelemente. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 706—727, 1907.

E. Cohen u. **W. Tombrock,** Die Bestimmung von Diffusionspotentialen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 612—613, 1907.

A. Berthier, La pile à gaz et la pile au charbon. Éclair. él. **51**, 397—404, 433—437; **52**, 5—16, 1907.

F. Fleischmann, Untersuchungen über die Knallgaskette bei höherer Temperatur unter Benutzung von Glas und Porzellan als Elektrolyt. 52 S. Diss. Karlsruhe 1907.

G. Preuner u. **E. B. Ludlam,** Die Zersetzungsspannung der Essigsäure und Propionsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 682—690, 1907.

J. A. Wilkinson and **H. W. Gillett,** Polarization voltages of silver nitrate. Journ. phys. chem. **11,** 382—391, 1907.

G. A. Hulett, Mercurous sulphate, cadmium sulphate and the cadmium cell. Phys. Rev. **25,** 16—30, 1907.

F. Foerster, Die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydsammler. I. Über Nickelsuperoxydelektroden. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 414—434, 1907.

R. Luther, Elektrochemische Aktivierungserscheinungen. Zeitschr. f. Elektrochemie **13,** 437—440, 1907.

E. Brunner, Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse ammoniakalischer Nickelsalzlösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 408, 1907.

R. Lorenz u. **A. Mohn,** Der Neutralpunkt der Wasserstoffelektrode. Zeitschr. f. phys. Chem. **60,** 422—430, 1907.

F. Weigert, Studien über die Wirkung der Depolarisatoren. Zeitschr. f. phys. Chem. **60,** 513—552, 1907.

F. Kaufler, Zur Erklärung der Überspannungswirkung. I. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 633—637, 1907.

E. Müller, Zur Erklärung der Überspannung. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 681—684, 1907.

G. Schulze, Über die elektrolytische Ventilwirkung der Metalle Magnesium, Antimon und Wismut. Ann. d. Phys. **24,** 43—54, 1907.

A. Coehn u. **C. L. Jacobsen,** Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55,** 321—355, 1907.

W. J. Müller u. **J. Königsberger,** Über das anodische und kathodische Verhalten von Eisenspiegeln und die Passivität des Eisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 659—663, 1907.

J. Guyot, La théorie de Nernst et l'électrocapillarité. Journ. de phys. **6,** 530—550, 1907.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

E. Cunningham, On the electromagnetic mass of a moving electron. Phil. Mag. **14,** 538—547, 1907.

F. Lindemann, Zur Elektronentheorie. Münch. Ber. 1907, 173—175.

A. Sommerfeld, Über die Bewegung der Elektronen. Münch. Ber. 1907, 155—171.

C. F. S. Searle, On the force required to stop a moving electrified sphere. Proc. Roy. Soc. **79,** 550—563, 1907.

T. Levi-Civita, Sur le mouvement de l'électricité sans liaisons ni forces extérieures. C. R. **145,** 417—420, 1907.

G. A. Schott, Über die Grundlagen der Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8,** 433—438, 1907.

A. Schidlof, Zur Integration der Lorentz-Poincaréschen Potentialgleichungen der Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8,** 431—433, 1907.

M. Laue, Zur Cohnschen Elektrodynamik. Ann. d. Phys. **23,** 991—993, 1907.

J. Larmor, The aether and absolute motion. Nat. **76**, 269—270, 1907.

C. V. Burton, The aether and absolute motion. Nat. **76**, 270, 1907.

F. Koláček, Zur Theorie der elektromagnetischen Gleichungen in bewegten Medien. Ann. d. Phys. **23**, 698—718, 1907.

Kelvin, On the motions of aether produced by collisions of atoms or molecules containing or not containing electrons. Phil. Mag. **14**, 317 bis 324, 1907.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

K. Tangl, Über die Dielektrizitätskonstante der Luft bei hohem Druck. Ann. d. Phys. **23**, 559—574, 1907.

E. v. Schweidler, Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. Wien. Ber. **116**, 1055—1116, 1907.

H. A. Nußbaumer, Über dielektrische Hysteresis in Kondensatoren. 47 S. Diss. Zürich 1907.

G. Benischke, Kritische Betrachtungen und Ergänzungen zur Theorie des Ferromagnetismus. Elektrot. Zeitschr. **28**, 1049, 1907.

R. Gans, Kritische Betrachtungen und Ergänzungen zur Theorie des Ferromagnetismus. Elektrot. Zeitschr. **28**, 1050, 1907.

P. Weiss, L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. Journ. de phys. **6**, 661—690, 1907.

O. Grotrian, Die magnetische Induktion in Rotationskörpern bei homogenem Felde, behandelt nach einem Näherungsverfahren auf experimentell-geometrischer Grundlage. Ann. d. Phys. **23**, 575—590, 1907.

J. C. Mc Lennan, On the magnetic properties of Heuslers allays. Phys. Rev. **24**, 449—473, 1907.

A. B. du Jassonnaix, Über die Darstellung und die Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2. Chem. Ber. **40**, 3193—3199, 1907.

W. Voigt u. **S. Kinoshita,** Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, insbesondere für Kristalle. Gött. Nachr. 1907, 123 bis 144, 270.

D. Mallik, Magnetic induction in spheroids. Phil. Mag. **14**, 455—468, 1907.

J. M. Baldwin, The behaviour of iron under small periodic magnetizing forces. Proc. Phys. Soc. London **20**, 391—408, 1907.

F. C. Blake, Der Einfluß von Temperatur und Quermagnetisierung auf den Widerstand des Wismuts und Nickels. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 294 bis 300, 1907.

J. Russell, The superposition of mechanical vibrations (electrical oscillations) upon magnetization and conversely in iron, steel and nickel. Electrician **59**, 480—482, 1907; Phil. Mag. **14**, 468—476, 1907.

K. Honda and **T. Terada,** On the effect of stress on magnetization and its reciprocal relations to the change of elastic constants by magnetization. Phil. Mag. **14**, 65—115, 1907.

M. Gildemeister, Über das Verschwinden der Magnetisierung. Ann. d. Phys. **23**, 401—414, 1907.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. J. Thomson, On the electrical origin of the radiation from hot bodies. Phil. Mag. **14**, 217—231, 1907.

M. Laue u. **F. F. Martens,** Beiträge zur Metalloptik. 1. Über die Polarisation der von glühenden Metallen seitlich emittierten Strahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 522—528, 1907.

C. W. Waidner and **G. K. Burgess,** The radiation from and the melting points of palladium and platinum. Bull. Bureau of Stand. **3**, 163—208, 1907.

Foix, Théorie de rayonnement des manchons à incandescence. C. R. **145**, 461—463, 1905.

M. Laue, Der Einfluß der Dispersion und selektiven Absorption auf die Beugung periodischer Wellen. Phys. Zeitschr. **8**, 446—448, 1907.

M. Laue, Die Entropie von partiell kohärenten Strahlenbündeln; Nachtrag. Ann. d. Phys. **23**, 795—797, 1907.

M. Laue, Die Mitführung des Lichtes durch bewegte Körper nach dem Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. **23**, 989—990, 1907.

J. Laub, Zur Optik der bewegten Körper. Ann. d. Phys. **23**, 738—744, 1907.

L. Mandelstam, Über optisch-homogene und trübe Medien. Ann. d. Phys. **23**, 626—642, 1907.

L. Mandelstam, Zur Theorie der Dispersion. Phys. Zeitschr. **8**, 608—611, 1907.

Cl. Schäfer, Bericht über die Einwirkung von Resonatoren, Drähten, sowie von Gittern aus Resonatoren und Drähten auf elektrische Wellen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 274—306, 1907.

B. Galitzin and **J. Wilip,** Experimental test of Dopplers principle for light-rays. Astrophys. Journ. **26**, 49—58, 1907.

B. Strasser, Der Fizeausche Versuch über die Änderung des Polarisationsazimuts eines gebrochenen Strahles durch die Bewegung der Erde. Ann. d. Phys. **24**, 137—144, 1907.

H. Erfle, Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel. Ann. d. Phys. **23**, 594—598, 1907.

H. Erfle, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. 83 S. Diss. Techn. Hochschule München 1907.

C. Chéneveau, Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous. Ann. chim. phys. **12**, 145—228, 1907.

Ch. Fabry, Sur la polarisation par réfraction et la propagation de la lumière dans un milieu non homogène. C. R. **145**, 112—115, 1907.

E. Mach, Die Phasenverschiebung durch Reflexion an den Jaminschen Platten. Wien. Ber. **116**, 1031—1034, 1907.

P. V. Bevan, Lloyds fringes for internal reflexion and the change of phase of ordinarily reflected light. Phil. Mag. **14**, 503—508, 1907.

E. Müller, Das optische Verhalten der kolloidalen Metalle. Ann. d. Phys. **24**, 1—24, 1907.

G. Mie, Die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen. Phys. Zeitschr. **8**, 769—773, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 492—500, 1907.

H. Ambronn, Über den Pleochroismus in Metallspiegeln. Phys. Zeitschr. **8**, 665—668, 1907.

A. Hantzsch, Über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von organischen Verbindungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 463—465, 1907.

H. Ley, Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen. Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1303—1321, 1907.

J. Becquerel, Sur les déplacements des bandes d'absorption des cristaux sous l'action des variations de température. C. R. **144**, 1336—1338, 1907.

F. Baker and **E. Ch. C. Baly**, The relation between absorption spectra and chemical constitution. VII. Pyridine and some of its derivatives. Journ. Chem. Soc. **91**, 1122—1132, 1907.

E. Ch. C. Baly, W. B. Tuck, E. G. Marsden and **M. Gazdar,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. VIII. The phenylhydrazones and oxazones of a-diketones. Journ. Chem. Soc. **91**, 1572 bis 1584, 1907.

E. Zschimmer, Versuche über die Abhängigkeit der Ultraviolettdurchlässigkeit der Gläser von ihrer chemischen Zusammensetzung. Phys. Zeitschr. **8**, 611—612, 1907.

A. Hutchinson, Die optischen Eigenschaften des Antimonits. Zeitschr. f. Krist. **43**, 461—464, 1907.

Ch. Winther, Polarimetrische Untersuchungen. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 563—589, 1907.

Ch. Winther, Zur Theorie der optischen Drehung. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 590—625, 1907.

Ch. Winther, Zur Theorie der optischen Drehung. IV. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 641—684, 1907.

Ch. Winther, Zur Theorie der optischen Drehung. V. Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 685—705, 1907.

A. W. Stewart, The relation between absorption spectra and optical rotatory power. II. The tartaric acids. Journ. Chem. Soc. **91**, 1537—1543, 1907.

G. Rudorf, Die Dissoziationstheorie in ihrer Anwendung auf die Lichtabsorption. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 24—28, 1907.

Cl. Ranken and **W. W. Taylor,** The physical properties of mixed solutions of independent optically-active substances. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **27**, 172—180, 1907.

J. R. Milne, A preliminary note on the optical rotations (throughout the spectrum), the electrical conductivities, and the densities of mixtures of sodium-potassium-tartarate and ammonium-molybdate in aqueous solutions. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **27**, 271—280, 1907.

J. Becquerel, Sur les variations des bandes d'absorption des cristaux de parisite et tysonite dans un champ magnétique à la température de l'air liquide. C. R. **145**, 413—416, 1907.

J. Becquerel, Untersuchungen über die magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen. Phys. Zeitschr. **8**, 632—656, 1907.

W. M. Page, The variation of the absorption bands of a crystal in a magnetic field. Trans. Cambr. Phil. Soc. **20**, 291—322, 1907.

A. Cotton et **H. Mouton,** Sur les propriétés magnéto-optiques de colloides et des liqueurs hétérogènes. Deuxième partie. Ann. chim. phys. **11**, 289—339, 1907.

A. Cotton et **H. Mouton,** Nouvelle propriété optique (biréfringence magnétique) de certains liquides organiques non colloidaux. C. R. **145**, 229—230, 1907.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

A. Hantzsch, Fluoreszenz und chenische Konstitution. Erwiderung an Herrn H. Kauffmann. Chem. Ber. **40**, 3536—3543, 1907.

O. Stark, Bemerkungen zu der Fluoreszenzerscheinung 2-Methyl-3-amidochinolins und 2-Methyl-3-amido-4-oxychinolins. Verwendbarkeit des Methyl-3-amidochinolins als Indikator. Chem. Ber. **40**, 3434, 1907.

F. G. Wick, Spektrophotometrische Untersuchungen über das Absorptionsvermögen und die Fluoreszenz des Resorufins. Phys. Zeitschr. **8**, 681 bis 692, 1907.

F. G. Wick, Fluoreszenzabsorption im Resorufin. Phys. Zeitschr. **8**, 692 bis 698, 1907.

M. Cantone, Sugli spettri di emissione dei sali di uranio a bassa temperatura. Rend. di Napoli **13**, 149—156, 1907.

H. W. Morse, Studies on fluorite. IV. The cathodo-luminescence of fluorite. Proc. Amer. Acad. **43**, 1—16, 1907.

A. Werner, Quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden. Ann. d. Phys. **24**, 164—190, 1907.

J. de Kowalski et **C. Garnier,** Sur l'optimum de phosphorescence. C. R. **145**, 325—327, 1907.

G. Urbain et **Cl. Seal,** Phosphorescence cathodique des systèmes complexes. Action paralysante exercée par certains excitateurs de la série des terres rares, sur d'autres excitateurs de la même série. C. R. **144**, 1363 bis 1366, 1907.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. A. Lorentz, Das Licht und die Struktur der Materie. Phys. Zeitschr. **8**, 542—549, 1907.

W. Ritz, Sur l'origine des spectres en séries. C. R. **145**, 178—180, 1907.

H. Kayser, Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serienspektoren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **2**, 181—183, 1907.

J. Stark, Die negative und die positive Elektrizität in der Spektralanalyse. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 231—244, 1907.

J. Stark u. **F. Giesel,** Die Lichtemission von Luft und Helium unter dem Einfluß der α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 580—583, 1907.

J. Stark, Photographs of the Doppler effect in the spectrum of hydrogen

and of mercury. Rejoinder to Mr. Hull's reply. Astrophys. Journ. **26**, 63—65, 1907.

E. Dorn, Über Kanalstrahlen in Wasserstoff, Helium und Argon. Phys. Zeitschr. **8**, 589—590, 664, 1907.

G. F. Hull, Are luminous metallic particles thrown out from the poles in the spark discharge? Astrophys. Journ. **26**, 66—69, 1907.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen (4. Mitt.). Phys. Zeitschr. **8**, 724—726, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 374—379, 1907.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Die Strahlen der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8**, 726—729, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 380—385, 1907.

W. Wien, Über die absolute, von positiven Ionen ausgestrahlte Energie und die Entropie der Spektrallinien. Ann. d. Phys. **23**, 415—438, 1907.

F. Paschen, Über Temperaturstrahlung. Bemerkung zu Behauptungen des Herrn C. Fredenhagen über Versuche von mir. Phys. Zeitschr. **8**, 487, 1907.

R. W. Wood, Die Temperaturstrahlung des Joddampfes. Phys. Zeitschr. **8**, 517—518, 1907.

C. Fredenhagen, Über reine Temperaturstrahlung. Phys. Zeitschr. **8**, 679 bis 681, 1907.

C. Fredenhagen, Über die Emissionsursache der Spektren. Phys. Zeitschr. **8**, 729—739, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 393—409, 1907.

L. Puccianti, Elektrische und optische Untersuchungen über den Wechselstromlichtbogen. Phys. Zeitschr. **8**, 463—471, 1907.

L. Puccianti, Esperienze collo spettrografo senza fenditura sull'arco a corrente continua. N. Cim. **14**, 218—224, 1907.

R. W. Wood, Modification in the appearance and position of an absorption band resulting from the presence of a foreign gas. Astrophys. Journ. **26**, 41—45, 1907.

E. Goldstein, Über zweifache Linienspektra chemischer Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 321—332, 1907; Phys. Zeitschr. **8**, 674—679, 1907.

W. G. Duffield, The effect of pressure upon arc spectra. Proc. Roy. Soc. **79**, 597—599, 1907.

W. J. Humphreys, Arc spectra under heavy pressure. Astrophys. Journ. **26**, 18—35, 1907.

A. Dufour, Influence de la pression sur les spectres d'absorption de vapeurs. C. R. **145**, 173—174, 1907.

A. Pospielow, Über die Emissionsspektra der verschiedenen Teile des Glimmstromes in Cadmium- und Zinkdämpfen. Mit einem Zusatz: Das Verhalten von verschiedenen Metallelektroden gegen die Dämpfe von Cadmium und Zink. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 333—346, 1907.

W. N. Hartley, Note on the spectra of calcium and magnesium as observed under different conditions. Proc. Roy. Dublin Soc. **11**, 243—246, 1906/7.

G. A. Hemsalech et **C. de Watteville,** Sur une nouvelle methode de production des spectres de flamme des corps métalliques. C. R. **144**, 1338 1340, 1907.

O. von Baeyer, On the structure of the finest spectral lines. Astrophys. Journ. **25**, 267—272, 1907.

E. E. Lawton, Wave-lengths and structural relation of certain bands in the spectrum of nitrogen. Sill. Journ. **24**, 101—108, 1907.

W. von der Seipen, Über das Flammenspektrum des Zinns. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 69—85, 1907.

P. Jechel, Untersuchungen über das Spektrum von Strontium im Orangen und Roten. 28 S. Diss. Bonn 1907.

J. H. Pollok, Index of principal lines of the spark-spectra of the elements. Proc. Roy. Dublin Soc. **11**, 184—216, 1907.

J. H. Pollok and **A. G. G. Leonard,** On the quantitative spectra of iron, aluminium, chromium, silicon, zinc, manganese, nickel and cobalt. Proc. Roy. Dublin Soc. **11**, 217—218, 1907.

J. H. Pollok and **A. G. G. Leonard,** On the quantitative spectra of barium, strontium, calcium, magnesium, potassium and sodium. Proc. Roy. Dublin Soc. **11**, 229—236, 1907.

J. Messerschmitt, Die Emissionsspektren des Selens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 249—278, 1907.

A. Fowler, The fluted spectrum of titanium oxide. Proc. Roy. Soc. **79**, 509—518, 1907.

G. Kühne, Über das Bandenspektrum des Bor. 31 S. Diss. Bonn 1906.

A. De Gramont, Sur la photographie spectrale des minéraux dans les différentes régions du spectre: galène et argyrite. C. R. **145**, 231 bis 234, 1907.

A. Amerio, L'emissione del carbone in alcune fiamme per l'ultravioletto. Atti di Torino **42**, 673—676, 1907.

Th. Lyman, Absorption of the air for light of short wavelengths. Nat. **76**, 222, 1907.

Th. Lyman, Spektroskopische Untersuchungen im Gebiete äußerst kurzer Wellenlängen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 245—253, 1907.

R. Scheel, Bestimmung der Brechungsexponenten von Gasen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 447—449, 1907.

J. E. Purvis, Untersuchungen über die Zeeman-Phänomene. Phys. Zeitschr. **8**, 594—600, 1907.

W. Miller, Zeeman-Effekt an Magnesium, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Mangan und Chrom. Ann. d. Phys. **24**, 105—136, 1907.

F. Paschen, Über die absolute Messung des Zeeman-Effektes. Phys. Zeitschr. **8**, 522—523, 1907.

L. Geiger, Über die Begleiterscheinung des inversen longitudinalen Zeeman-Effektes. Ann. d. Phys. **23**, 758—794, 1907.

R. W. Wood, The magnetic rotation of sodium vapour at the D lines. Phil. Mag. **14**, 145—151, 1907.

13. Röntgenstrahlen.

H. Haga, Über die Polarisation der Röntgenstrahlen und der Sekundärstrahlen. Ann. d. Phys. **23**, 439—444, 1907.

H. Haga, Über einen merkwürdigen Fall von selektiver Absorption bei Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **23,** 445—446, 1907.

J. M. Adams, A spectrum of the Röntgen rays from a focus tube, and the relatively selective absorption of Röntgen rays in certain metals. A preliminary note. Sill. Journ. **23,** 91—92, 1907.

Ch. G. Barkla and **C. A. Sadler,** Secondary X-rays and the atomic weight of nickel. Phil. Mag. **14,** 408—422, 1907,

C. D. Cooksey, On the corpuscular rays produced in different metals by Röntgen rays. Sill. Journ. **24,** 285—304, 1907.

P. D. Innes, On the velocity of the cathode particles emitted by various metals under the influence of Röntgen rays, and its bearing on the theory of atomic disintegration. Proc. Roy. Soc. **79,** 442—462, 1907.

W. H. Bragg, On the properties and natures of various electric radiations. Phil. Mag. **14,** 422—449, 1907.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Lebedinski, Die Theorie des Weltäthers und das Mendelejewsche System der Elemente. II. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39,** 207—213, 1907.

G. Le Bas, Relation between valency and energy. Chem. News **96,** 58, 1907.

G. Le Bas, The unit-stere theory: the demonstration of a natural relation between the volumes of the atoms in compounds under corresponding conditions and that of combined hydrogen. Phil. Mag. **14,** 324—350, 1907.

H. Crampton, Die Atomenergie der Gase. Zeitschr. f. phys. Chem. **59,** 635 bis 637, 1907.

G. Le Bas, Die Beziehung zwischen Wertigkeit und Verbrennungswärmen. Proc. Chem. Soc. **23,** 134—135, 1907.

W. Peters, Zur Valenzfrage. (Vorankündigung.) Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 657—659, 1907.

W. D. Verschoyle, Relation between the atomic weights of the elements. Chem. News **96,** 197—198, 1907.

H. Collins, Observations and deductions obtained from a consideration of the numbers given for the atomic weights of the elements by the international committee (1905) which lead to a rational determination of the constitution and structure of each element. Chem. News **96,** 176 bis 177, 1907.

C. Chéneveau, Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous. Ann. chim. phys. **12,** 145—228, 1907.

A. L. Bernoulli, Eine thermodynamisch begründete Rekursionsformel der Atomgewichte. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 561—555, 1907.

H. St. Redgrove, Relation between valency and energy. Chem. News 96, 136—137, 1907.

G. Tammann, Über die Fähigkeit der Elemente, miteinander Verbindungen zu bilden. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 289—296, 1907.

Th. W. Richards, Die Zusammendrückbarkeit der Elemente. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 519—520, 1907.

B. Brauner, Über Atomgewichtsfragen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 456 bis 460, 1907.

Th. W. Richards and **G. Sh. Forbes,** Die quantitative Synthese von Silbernitrat und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 34—57, 1907; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 826—844, 1907.

Th. W. Richards and **G. Jones,** Das Molekulargewicht des Silbersulfats und das Atomgewicht des Schwefels. Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 72—96, 1907; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 826—844, 1907.

Mme Curie, Sur le poids atomique du radium. C. R. **145**, 422—425, 1907.

F. H. Parker, F. P. Sexton, The atomic weight of cobalt. Nat. **76**, 316, 1907.

G. D. Hinrichs, Sur le poids atomique absolu de manganèse. C. R. **144**, 1343—1344, 1907.

G. D. Hinrichs, Sur le poids atomique absolu de chlore. C. R. **145**, 58 bis 60, 1907.

D. Berthelot, Sur le poids atomique de l'azote. C. R. **145**, 65—67, 1907.

F. C. Mathers, Über das Atomgewicht des Indiums. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**. 485—495, 1907.

Ch. G. Barkla and **C. A. Sadler,** Secondary X-rays and the atomic weight of nickel. Phil. Mag. **14**, 408—422, 1907.

G. A. Barbieri, Contributo alla conoscenza dell'argento bivalente. Linc. Rend. **16**, 72—79, 1907.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. Leiser, Zur elektrolytischen Reduktion der Wolframsäure. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 690—694, 1907.

K. Arndt u. **K. Willner,** Anodische Störungen bei der Schmelzflußelektrolyse. Chem. Ber. **40**, 3025—3029, 1907.

Ch. Couchet u. **W. Chauffat,** Elektrolyse von aufgelöstem Natriumnitrat durch Wechselstrom bei 47 Perioden. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 410—413, 1907.

G. Mc P. Smith u. **J. R. Withrow,** Die elektrolytische Darstellung von Amalgamen. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 321—324, 1907.

E. P. Schoch u. **A. Hirsch,** Elektrolytische Abscheidung von Nickel-Zink-Legierungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 314—321, 1907.

C. Marie, Sur l'oxydation électrolytique du platine. C. R. **145**, 117—118, 1907.

W. Blum and **E. F. Smith,** The cathodic precipitation of carbon. Proc. Amer. Phil. Soc. **46**, 59—62, 1907.

A. Fischer, Elektroanalytische Schnellbestimmungen unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469—471, 1907.

A. Ledouc et Labrouste, Électrolyse de solutions très étendues d'azotate et d'oxyde d'argent: l'argent métal alcalin. C. R. **145**, 55—58, 1907.

G. Preuner, Die Entladung des Anions der Essigsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 670—681, 1708.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

J. H. Bridge, Ozone: its nature, production and uses. Journ. Franklin Inst. **163**, 355—381, 1907.

Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der Ozonerzeugung. Elektrochem. Zeitschr. **14**, 50—54, 74—76, 1907.

G. Brion, Der Hochspannungslichtbogen und seine Bedeutung in der elektrochemischen Industrie. Phys. Zeitschr. **8**, 792—799, 1907.

E. Rasch, Über Stickstoffverbrennung in dem Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 669—674, 1907.

J. Mošcicki, Gewinnung von Salpetersäure aus Luft bei deren Behandlung mittels elektrischer Flamme. Elektrot. Zeitschr. **28**, 1003—1005, 1032 bis 1036, 1907.

W. Nüranen, Über die analytische Bestimmung von Stickstoffoxyden und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme. 38 S. Diss. Karlsruhe 1907.

A. Grau u. **F. Russ,** Über die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 573—578, 1907.

E. Briner u. **E. Durand,** Action de l'étincelle électrique sur le mélange azote-oxygène aux basses températures. C. R. **145**, 248—250, 1907.

W. P. Jorissen u. **W. E. Ringer,** Die Wirkung von Kathodenstrahlen auf Uranoxyduloxyd. Chemisch Weekblad **4**, 242—246, 1907.

J. Štěrba, Bericht über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 306—345, 1907.

J. Štěrba, Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen. Monatsh. f. Chem. **28**, 397—409, 1907.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Wilderman, Galvanische, durch Lichtwirkung erzeugte Ketten. Die chemische Statik und Dynamik von reversiblen und irreversiblen Systemen unter dem Einflusse des Lichtes. (Zweite Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 553—580, 703—755, 1907; **60**, 70—86, 1907.

A. Coehn, Über die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung der Schwefelsäure. Gött. Nachr. 1907, 271—279; Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 545 bis 550, 1907.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. I. Das Phosgengleichgewicht unter dem Einfluß der Bestrahlung. Ann. d. Phys. **24**, 55 bis 67, 1907.

M. Trautz, Photochemische Untersuchungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 550—551, 1907.

R. Ciusa, Chemische Wirkungen des Lichtes. Gazz. chim. ital. **37,** 201 bis 203, 1907.

G. Ciamician et **P. Silber,** Sur hydrolyse des acétones par la lumière. Ann. chim. phys. **11,** 433—438, 1907.

G. Dreyer et **O. Hanssen,** Sur la loi de la vitesse d'hémolyse des hematies sous l'action de la lumière, de la chaleur et de quelques corps hémolytiques. C. R. **145,** 371—373, 1907.

G. Dreyer et **O. Hanssen,** Recherches sur les lois de l'action de la lumière sur les glycosides, les enzymes, les toxines, les anticorps. C. R. **145,** 564—566, 1907.

G. Dreyer et **O. Hanssen,** Sur la coagulation des albumines par l'action de la lumière, ultraviolette et du radium. C. R. **145,** 234—236, 1907.

P. J. Montagne, Über Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß von Sonnenlicht. Chem. Weekblad **4,** 296—297, 1907.

J. G. Maschhaupt, Über Violettfärbung von Glas unter dem Einfluß von Sonnenlicht. Chem. Weekblad **4,** 347—348, 1907.

A. Jodlbauer, Über die Bedeutung der Sauerstoffanwesenheit bei der photochemischen Reaktion im Ederschen Gemisch und in Eisenoxydlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **59,** 513—531, 1907.

E. Schloemann, Zur Kenntnis des latenten Bildes. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5,** 183—187, 1907.

Ch. François-Frank, La microphotographie en couleur avec les plaques autochromes de MM. A. et L. Lumière. C. R. **144,** 1340—1342, 1907.

W. Scheffer, Mikroskopische Untersuchungen der Schicht photographischer Platten. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 490—491, 1907.

S. R. Cajal, Die Struktur der Lippmannschen Photochromien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5,** 213—245, 1907.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

G. A. Schott, Note on the explanation of the radioactivity of radium. Phil. Mag. **14,** 210—212, 1907.

F. v. Lerch, Die Natur der radioaktiven Strahlung. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 377—383, 1907.

O. Hahn, Die Atomzerfallshypothese. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 383 bis 388, 1907.

M. Levin, Einige Folgerungen aus der Hypothese des Atomzerfalls. Zeitschr. f, Elektrochem. **13,** 390—393, 1907.

H. Greinacher, Über die thermische Bestimmung der Radioaktivität gewöhnlicher Substanzen. Ann. d. Phys. **24,** 79—104, 1907.

19. Wärme und Strahlung aus aktiven Strahlen.

E. Meyer, Die Absorption der α-Strahlen in Metallen. Phys. Zeitschr. 8, 425—430, 1907.

L. Meitner, Über die Zerstreuung der α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **8,** 489 bis 491, 1907.

E. Aschkinass, Ladungseffekte an Poloniumpräparaten. Phys. Zeitschr. 8, 773—775, 1907.

O. Hahn, Über die Strahlung der Thoriumprodukte. Chem. Ber. **40,** 3304 bis 3308, 1907.

M. Levin, Die Strahlung des Uran-*X*. Phys. Zeitschr. **8,** 585—589, 1907.

H. W. Schmidt, Über Reflexion und Absorption von β-Strahlen. Ann. d. Phys. **23,** 671—697, 1907.

H. W. Schmidt, Über den Durchgang der β-Strahlen des Aktiniums durch Materie. Phys. Zeitschr. **8,** 737—743, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 410—421, 1907.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** De l'effect dss écrans en toile metallique sur le rayonnement secondaire de radioactivité induite. C. R. **145,** 482 bis 485, 1907.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften aktiver Stoffe.

H. Greinacher, Über die Masse der α-Partikel radioaktiver Substanzen. Naturw. Rundschau **22,** 481—482, 493—495, 1905.

F. v. Lerch, Die Natur der radioaktiven Strahlung. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 377—383, 1907.

W. Marckwald, Das chemische Verhalten der radioaktiven Substanzen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 372—375, 1907.

W. Ramsay, On the variability in the products resulting from changes in radium emanation. Chem. News **96,** 95, 1907.

S. Kolowrat, Sur le dégagement de l'émanation par les sels de radium à diverses températures. C. R. **145,** 425—428, 1907.

A. Th. Cameron u. **W. Ramsay,** Über einige Eigenschaften der Radiumemanation. Jahrb. d. Rad. u. El. **4,** 253—274, 1907.

G. Rümelin, The rate of transformation of the radium emanation. Phil. Mag. **14,** 550—553, 1907.

E. Riecke, Über einige Eigenschaften des Radiumatoms. Gött. Nachr. 1907, 163—170.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. *X.* Über die Zerfallskonstante von Radium *D.* Wien. Ber. **116,** 701—703, 1907.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Über die Zerfallskonstante von Radium *D.* Phys. Zeitschr. 8, 457—461, 1907.

L. M. Dennis and **L. F. Hawley,** Upon the chemical nature of the radium emanation. Phys. Rev. **24,** 511—514, 1907.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Bemerkung zu einer Notiz des Herrn

H. W. Schmidt, betreffend RaE_1 und RaE_2. Phys. Zeitschr. 8, 457, 1907.

J. Dewar, Sur l'emploi du radiomètre pour l'observation des basses pressions dans les gaz; application à la recherche des produits gazeux émis par les corps radioactifs. C. R. **145**, 110—112, 1907.

J. Dewar, Note on the use of the radiometer in observing small gas pressures; application to the detection of the gaseous products produced by radioactive bodies. Proc. Roy. Soc. **79**, 529—532, 1907.

W. Wilson and **W. Makower,** Note on the rate of decay of the active deposit from radium. Phil. Mag. **14**, 404—408, 1907.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** Sur quelques modifications qui produisent le dédoublement de la courbe de désactivation de la radioactivité induite. C. R. **145**, 420—422, 1907.

Mme Curie, Action de la pesanteur sur le dépôt de la radioactivité induite. C. R. **145**, 477—480, 1907.

B. B. Boltwood, The origin of radium. Nat. **76**, 293, 1907.

B. B. Boltwood, The origin of radium. Nat. **76**, 544—545, 589, 1907.

O. Hahn, Über die Strahlung der Thoriumprodukte. Chem. Ber. 40, 3304 bis 3308, 1907.

B. B. Boltwood, Über die Radioaktivität von Thoriumsalzen. Phys. Zeitschr. 8, 556—561, 1907.

G. Hoffmann, Ionenbeweglichkeit und Wertigkeit von Thorium *X*. Phys. Zeitschr. 8, 553—555, 1907.

B. B. Boltwood, On the radioactivity of thorium salts. Sill. Journ. **24**, 93—100, 1907.

C. Szilárd, Sur la radioactivité du molybdate d'uranyle. C. R. **145**, 480 bis 481, 1907.

F. Giesel, Über die ersten Zerfallsprodukte des Aktiniums (Emaniums), über eine neue Emanation und über Bildung von Helium aus Aktinium. Chem. Ber. **40**, 3011—3015, 1907.

V. F. Hess, Über die Zerfallskonstante von *Ac A*. Wien. Ber. **116**, 1157 bis 1169, 1907.

B. B. Boltwood, Note on a new radioactive element. Sill. Journ. **24**, 370 bis 372, 1907.

H. Geitel u. **J. Elster,** Untersuchungen, betreffend die Radioaktivität des Bleies und der Bleisalze. Phys. Zeitschr. **8**, 776, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 488—489, 1907.

J. C. Mc Lennan, The radioactivity of lead and other metals. Nat. **76**, 248, 1907.

J. C. Mc Lennan, Die Radioaktivität des Bleies und anderer Metalle. Phys. Zeitschr. **8**, 556, 1907.

K. A. Hofmann and **V. Wölfl,** Radioactive lead and Grignard's reaction. Chem. News **96**, 13—14, 1907.

21. Radioaktive Umwandlung.

G. Meyer, Die Entwicklung von Helium aus radioaktiven Substanzen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 375—377, 1907.

B. B. Boltwood, On the ultimate disintegration products of the radioactive elements. II. The disintegration products of uranium. Sill. Journ. **23,** 78—88, 1907.

F. Giesel, Über die ersten Zerfallsprodukte des Aktiniums (Emaniums), über eine neue Emanation und über Bildung von Helium aus Aktinium. Chem. Ber. **40,** 3011—3015, 1907.

W. Ramsay, Radium emanation. Nat. **76,** 269, 1907.

W. Ramsay, Über Radiumemanation. Nach einem Brief an Nature. Phys. Zeitschr. **8,** 521—522, 1907.

A. Schuster, Effect of pressure on the radiation from radium. Nat. **76,** 269, 1907.

A. S. Eve and **F. D. Adams,** Effect of pressure on the radiation from radium. Nat. **76,** 269, 1907.

22. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

J. Stark u. **F. Giesel,** Die Lichtemission von Luft und Helium unter dem Einfluß der α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **8,** 580—583, 1907.

W. Ramsay, Über Radiumemanation. Nach einem Brief an die Nature. Phys. Zeitschr. **8,** 521—522, 1907.

W. Ramsay, Radium emanation. Nat. **76,** 269,1907.

A. Th. Cameron and **W. Ramsay,** The chemical action of radium emanation. II. On solutions containing copper and lead and on water. Journ. Chem. Soc. **91,** 1593—1606, 1907.

A. Th. Cameron and **W. Ramsay,** Some properties of radium emanation. Journ. Chem. Soc. **91,** 1266—1282, 1907.

M. Moulin, Émission secondaire cathodique des metaux sous l'influence des rayons α. C. R. **144,** 1416—1417, 1907.

A. St. Mackenzie, Secondary radiation from a plate exposed to rays from radium. Phil. Mag. **14,** 176—187, 1907.

O. Mügge, Radioaktivität als Ursache der pleochroitischen Höfe des Cordierit. Zentralbl. f. Min. 1907, 397—399.

23. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

F. Henrich, Die Aktivität der Luft und der Quellwasser. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 393—400, 1907.

S. Loewenthal, Über die Bestimmung der Quellemanation. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 434, 1907.

C. Runge, Über die Radioaktivität der Luft auf dem offenen Meere. Gött. Nachr. 1907, 163—170.

G. A. Blanc, Ricerche sul materiale radioattivo esistente nell'atmosfera. N. Cim. **14,** 199—213, 1907.

K. Kurz, Die Beeinflussung der Ergebnisse luftelektrischer Messungen durch die festen radioaktiven Stoffe der Atmosphäre. 71 S. Diss. Gießen 1907.

J. Joly, The distribution of radium in the rocks of the Simplon tunel. Science **26**, 518—519, 1907.

F. B. Wade, Über die Radioaktivität von „Kalksalz". Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 941—942, 1907.

A. S. Eve and **D. Mc Intosh**, The amount of radium present in typical rocks in the immediate neighbourhood of Montreal. Phil. Mag. **14**, 231—237, 1907.

C. Bellia, Sulla radioattività dei prodotti gassosi Etnei. N. Cim. **18**, 525 bis 536, 1907.

F. Zambonini, Sulla radioattività della cotunnite vesuviana. Linc. Rend. **16**, 975—978, 1907.

Autoren- und Sachregister.

Druck von August Pries in Leipzig.



